Untersuchungen an Metallhalogenid-Graphitverbindungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alexander Boeck
aus Tübingen

1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547603_0049

Untersuchungen an Metallhalogenid-Graphitverbindungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alexander Boeck
aus Tübingen

1970

UNIV.
LEIDEN
MBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 197o

Dekan	: Professor Dr. W.Rüdorff
1. Berichterstatter	: Professor Dr. W.Rüdorff
2. Berichterstatter	: Privatdozent Dr. E.Stumpp

Meinen Eltern

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Walter R ü d o r f f ,

möchte ich für die erwiesene Unterstützung und vielseitige Förderung während der Durchführung dieser Arbeit aufrichtig danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1	E I N L E I T U N G	5
1.1	Allgemeines über Metallhalogenid-Graphit-verbindungen	5
1.2	Aufgabenstellung	12
2	A L L G E M E I N E R T E I L	14
2.1	Versuche zur Einlagerung von $PtCl_4$, $TiCl_4$ und $ThCl_4$ in Graphit	14
2.1.1	Umsetzung von $PtCl_4$ mit Graphit	14
2.1.2	Umsetzung von $H_2PtCl_6 \cdot 4,5H_2O$ mit Graphit . . .	15
2.1.3	Reduktion des $PtCl_4$-Graphits mit einer Lösung von Kalium in flüssigem NH_3	2o
2.1.4	Umsetzung von $TiCl_4$ und $ThCl_4$ mit Graphit . .	25
2.2	Umsetzung von $MoOCl_4$, $WOCl_4$ und $VOCl_3$ mit Graphit	26
2.2.1	Versuche zur Einlagerung von $MoOCl_4$ in Graphit	26
2.2.2	Versuche zur Einlagerung von $WOCl_4$ und $VOCl_3$ in Graphit	27
2.3	Versuche zur Darstellung von Metallfluorid- und Metalljodid-Graphitverbindungen	27
2.3.1	Umsetzung von $FeCl_3$-Graphit mit HF, KHF_2 und NH_4HF_2	28
2.3.2	Umsetzung von SbF_3 und SbF_3Cl_2 mit Graphit . .	29
2.3.3	Versuche zur Einlagerung von CdJ_2 in Graphit .	39
2.4	Versuche zur Einlagerung von Metallhalogeniden in Graphit aus nicht-wässrigen Lösungen . . .	4o

Seite

2.4.1 Die Umsetzungen in $SOCl_2$ als Lösungsmittel . . 4o
2.4.1.1 Umsetzung von Graphit mit einer Lösung von UCl_5 in $SOCl_2$ 41
2.4.1.2 Umsetzung von Graphit mit Lösungen von $AlCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und $MoOCl_4$ in $SOCl_2$ . . . 48
2.4.1.3 Umsetzung von Graphit mit $PtCl_4$ und $H_2PtCl_6 \cdot 4,5H_2O$ in $SOCl_2$ 53
2.4.1.4 Versuche zur Einlagerung von $SbCl_3$, $TiCl_4$, $ThCl_4$, $VOCl_3$ und $WOCl_4$ in Graphit aus ihren Lösungen in $SOCl_2$ 56
2.4.1.5 Th/U-Trennung durch Bildung von UCl_5-Graphit . 57

2.4.2 Die Umsetzungen in SO_2Cl_2 als Lösungsmittel . 59
2.4.2.1 Umsetzung von Graphit mit einer Lösung von $AlCl_3$ in SO_2Cl_2 59
2.4.2.2 Umsetzung von Graphit mit $FeCl_3$ in SO_2Cl_2 . . 62

2.4.3 Die Umsetzung in CCl_4 als Lösungsmittel . . . 65
2.4.3.1 Umsetzung von Graphit mit $FeCl_3$ in CCl_4 . . . 65

2.4.4 Die Umsetzungen in $SOBr_2$ als Lösungsmittel . . 66

2.4.5 Die Umsetzungen in $SeOCl_2$, PCl_3, $POCl_3$ und C_6H_5COCl als Lösungsmittel 67

2.4.6 Vergleichende Betrachtungen zwischen den Methoden zur Darstellung von Graphitverbindungen 69

3 RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN 76

3.1 Zur Struktur von $PtCl_4$-Graphit 76
3.1.1 Intensitätsberechnung für zwei verschiedene Schichtfolgen im $PtCl_4$-Graphit 77

Seite

4 EXPERIMENTELLER TEIL . . . 81

4.1 Die Ausgangssubstanzen 81

4.1.1 Graphit 81
4.1.2 Metallhalogenide 81
4.1.3 Lösungsmittel 84

4.2 Die Umsetzungen und Analysen 85

4.2.1 Umsetzung von $H_2PtCl_6 \cdot 4,5H_2O$ mit Graphit . . 85
4.2.1.1 Analyse von $PtCl_4$-Graphit 86
4.2.2 Reduktion des $PtCl_4$-Graphits mit einer Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak . . . 88
4.2.2.1 Analyse des Reduktionsproduktes 88
4.2.3 Umsetzung von SbF_3 und SbF_3Cl_2 mit Graphit . 90
4.2.3.1 Analyse von Antimonfluoridchlorid-Graphit . . 91
4.2.4 Die Umsetzungen in $SOCl_2$ als Lösungsmittel . 94
4.2.4.1 Analyse von UCl_5-Graphit 96
4.2.4.2 Analyse von $AlCl_3$-Graphit 98
4.2.4.3 Analyse von $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphit 99
4.2.4.4 Analyse von $MoOCl_4$-Graphit 100
4.2.4.5 Analyse von $PtCl_4$-Graphit 101
4.2.5 Die Umsetzungen in SO_2Cl_2 als Lösungsmittel . 101
4.2.5.1 Analyse von $AlCl_3$-Graphit 102
4.2.5.2 Analyse von $FeCl_3$-Graphit 103
4.2.6 Die Umsetzung in CCl_4 als Lösungsmittel . . . 104
4.2.6.1 Analyse von $FeCl_3$-Graphit 104

5 LITERATURVERZEICHNIS . . . 106

1 EINLEITUNG

1.1 Allgemeines über Metallhalogenid-Graphitverbindungen

Graphit bildet bekanntlich zahlreiche Einlagerungsverbindungen[1]. Ihre Entstehung ist durch die Kristallstruktur des Graphits und die besonderen Bindungsverhältnisse im Gitter bedingt.
Graphit kristallisiert in einem Schichtengitter, in dem die C-Atome ebene Netze von regelmäßigen Sechsecken bilden. In der hexagonalen Modifikation des Graphits sind benachbarte Schichten jeweils um eine Sechseckkante basisparallel gegeneinander verschoben. Somit umfaßt die Identitätsperiode senkrecht zu den Schichten, d.h. in Richtung der hexagonalen c-Achse, zwei Schichten. Sie folgen also nach dem Schema ABAB... aufeinander. Der Abstand der C-Atome in den Schichten beträgt 1,41 Å, der senkrechte Abstand der einzelnen Schichten 3,35 Å. Diesen verschiedenen Abständen im Gitter entsprechen auch verschiedenartige Bindungskräfte. Innerhalb einer Schicht ist jedes C-Atom mit drei benachbarten Atomen durch feste σ-Bindungen verknüpft. Die vierten Valenzelektronen sind dagegen nicht in gerichteten Bindungen lokalisiert, sondern sie sind ähnlich wie die π-Elektronen in einem aromatischen Ringsystem über die ganze Kohlenstoffschicht delokalisiert. Nach quantenmechanischen Berechnungen[2)3)4)] bilden diese delokalisierten Elektronen im Graphit zwei Energiebänder. Das untere Band (Valenzband) ist fast vollständig besetzt, während sich im darüberliegenden Leitfähigkeitsband bei $T = 0^{\circ}K$ keine, bei höheren Temperaturen nur wenige Elektronen befinden. Da sich diese beiden Energiebänder etwas überlappen können, sind die Elektronen längs der Schichtebenen leicht beweglich. Aus dieser Bandstruktur erklärt sich die Leitfähigkeit , der anomal hohe Diamagnetismus und die schwarze Farbe des Graphits.
Die festen σ-Bindungen innerhalb der Kohlenstoffschichten spalten erst bei energischen Reaktionsbedingungen auf, wie es z.B. bei der Verbrennung zu CO oder CO_2 der Fall ist. Dagegen

können gewisse Elemente und Verbindungen unter oft milden Bedingungen mit den π -Elektronen des Graphits in Wechselwirkung treten und sich in die Schichtenlücken einlagern. Dabei bleiben die C-Ebenen als Ganzes erhalten, aber ihr senkrechter Abstand vergrößert sich durch die Einlagerung des Reaktionspartners beträchtlich, was äußerlich in einem Aufquellen des Graphits zu erkennen ist.

Die Bindung des Reaktionspartners im Graphitgitter beruht darauf, daß der Graphit wegen seiner besonderen Bandstruktur als Elektronenakzeptor oder -donator wirken kann, wodurch die C-Schichten negative oder positive Ladung bekommen. Auf Grund dieses Elektronenübergangs besitzen die Einlagerungsverbindungen einen mehr oder weniger ausgeprägten polaren Charakter.

Charakteristisch für alle Graphitverbindungen ist die "stufenweise" Einlagerung. Der Reaktionspartner kann jede basisparallele Schichtenlücke des Graphitgitters besetzen und eine sog. 1. Stufe bilden. Er kann aber auch nur in jede zweite, dritte usw. Lücke eintreten (2., 3., usw. Stufe). Diese regelmäßige Einlagerung läßt sich aus dem ionogenen Charakter der Verbindungen erklären, denn die geladenen Schichten suchen sich aus energetischen Gründen mit gleichem Abstand über das Gitter zu verteilen.

Gegenüber stark elektropositiven Metallen, wie z.B. den Alkali- und Erdalkalimetallen, tritt der Graphit als Elektronenakzeptor auf, indem er Elektronen des Metalls in sein Leitfähigkeitsband aufnimmt. In diesen Metallgraphitverbindungen ist somit an der Bindung eine polare Grenzform $Graphit^{-}Me^{+}$ beteiligt.

Die Elektronendonator-Eigenschaft des Graphits liegt der Bildung der Graphitsalze zugrunde. Diese entstehen aus Graphit und konzentrierten starken Säuren in Gegenwart eines Oxidationsmittel[5]. Dabei gibt der Graphit Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband an das Oxidationsmittel ab, und die positiv geladenen C-Schichten können dann Anionen binden, wie z.B. im Graphithydrogensulfat $[C_{24}]^{+}_{Gr}HSO_4^{-} \cdot 2\ H_2SO_4$.

Eine weitere Klasse unter den polaren Graphitverbindungen stellen die Metallchlorid-Einlagerungsverbindungen dar[1)6)].

Die am längsten bekannte Verbindung dieser Art ist der $FeCl_3$-Graphit, dessen Entdeckung auf der Beobachtung von THIELE[7] beruht, daß Graphit beim Erhitzen mit wasserfreiem $FeCl_3$ an Volumen zunimmt und schließlich aufbläht. Die Eigenschaften und Konstitution der Produkte, die bei dieser Reaktion entstehen, wurden erstmals von RÜDORFF und SCHULZ[8] eingehend untersucht. Lange Zeit bleibt $FeCl_3$-Graphit das einzige Beispiel dieser Verbindungsklasse. Es ist das Verdienst von CROFT[9], den Nachweis erbracht zu haben, daß auch zahlreiche andere Metallchloride mit Graphit reagieren. Aber erst die am Beispiel des $AlCl_3$-Graphits von RÜDORFF und ZELLER[10] gemachte Beobachtung, daß die Einlagerung nur in Gegenwart von freiem Chlor erfolgt, ermöglichte die Darstellung weiterer definierter Metallchlorid-Graphitverbindungen. In Tabelle 1 sind diejenigen Metallchloride aufgeführt, für die eine Einlagerung analytisch und röntgenographisch nachgewiesen ist, während bei den Chloriden der Tabelle 2 bisher keine Reaktion mit Graphit festgestellt werden konnte.

Tabelle 1

Metallchloride, für die eine Einlagerung analytisch und röntgenographisch nachgewiesen ist

Chlorid	Lit.	Chlorid	Lit.	Chlorid	Lit.
$CuCl_2$	9;11	$ZrCl_4$	9;12	$MoCl_5$	9;14
$ZnCl_2$	12	$HfCl_4$	9;12	WCl_6	17
$CdCl_2$	13	$NbCl_5$	12	$MnCl_2$	12
$HgCl_2$	13	$TaCl_5$	9;12	$FeCl_3$	8
$BeCl_2$	14	$SbCl_5$	9;16	$CoCl_2$	12
$AlCl_3$	9;10	UCl_5	13	$NiCl_2$	12
$GaCl_3$	9;15	UCl_6	13	$PdCl_2$	18
$InCl_3$	9;15				

Auch $AuCl_3$, $TlCl_3$, $CrCl_3$, $ReCl_4$, $RuCl_3$, $RhCl_3$ und $PtCl_4$ reagieren nach CROFT[9] mit Graphit; ihre Einlagerung in das Graphitgitter ist aber bisher nur qualitativ nachgewiesen.

Tabelle 2

Chloride, bei denen keine Reaktion mit Graphit beobachtet werden konnte

CuCl	$ScCl_3$	$SnCl_2$	VCl_4	$SbCl_3$
Hg_2Cl_2	$LaCl_3$	$SnCl_4$	PCl_3	$BiCl_3$
$MgCl_2$	$TiCl_4$	$PbCl_2$	PCl_5	$ThCl_4$
$CaCl_2$	$SiCl_4$	$PbCl_4$	$AsCl_3$	$PtCl_2$
$BaCl_2$	$GeCl_4$			

Trotz zahlreicher Untersuchungen geben die Metallchlorid-Einlagerungsverbindungen hinsichtlich ihrer Konstitution noch manche Rätsel auf. Wie bei den Metall-Graphitverbindungen und den Graphitsalzen erfolgt auch bei den Metallchlorid-Graphitverbindungen die Einlagerung des Chlorids stufenweise. So lassen sich z.B. von $FeCl_3$-Graphit eine 1., 2. und 3. Stufe darstellen. Abbildung 1 zeigt schematisch diese stufenweise Einlagerung, wobei I_c der tatsächlichen Identitätsperiode für eine ABAB... Folge der C-Schichten entspricht.

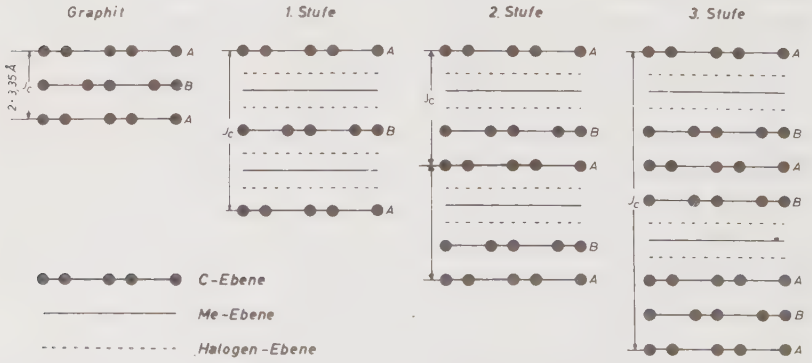

Abb. 1: Stufenweise Einlagerung von Metallchloriden in den Metallchlorid-Graphitverbindungen

Metallchloride, die in Schichtengittern kristallisieren, wie $FeCl_3$ u.a., werden in einzelnen Schichtpaketen MeX_n, wie sie auch im Gitter des reinen Chlorids auftreten, eingelagert, wodurch der Abstand benachbarter C-Ebenen von 3,35 Å auf 9,4 - 9,8 Å vergrößert wird. Im $CuCl_2$-Graphit liegen die gleichen $CuCl_2$-Ketten vor, die auch das Gitter des kristallisierten $CuCl_2$ aufbauen. Selbst bei Chloriden, die in Molekelgittern kristallisieren, wie z.B. WCl_6, bleibt die Anordnung der einzelnen Molekelschichten in der Einlagerungsverbindung erhalten. Stets befindet sich in der Mitte der aufgeweiteten Schichtenlücke des Graphitgitters eine Metallkationenschicht, die nach oben und unten von einer Chloridionenschicht gefolgt ist. Dabei bilden die Cl-Ionen eine angenähert dichteste Kugelpackung. Diese bestimmt im wesentlichen die Aufweitung des Graphitgitters, woraus sich erklärt, daß der Abstand der C-Schichten bei den verschiedenartigsten Metallchlorid-Graphitverbindungen mit 9,4 - 9,8 Å immer annähernd gleich groß ist.
Bemerkenswert ist, daß durch die Einlagerung von Metallchloridschichten die gegenseitige Orientierung der C-Ebenen bei einem Abstand von über 9,4 Å die gleiche ist wie in der hexagonalen Modifikation des Graphits ABAB..., und daß auch die einzelnen Metallchloridschichten über einen so großen Abstand noch ihre Orientierung zueinander behalten wie sie sich im Gitter des reinen Metallchlorids findet. Man kann die Struktur der Metallchlorid-Graphitverbindungen als eine lamellar-disperse Durchdringung von Kohlenstoff- und Metallchloridgitter auffassen. Diese Struktur mit der Schichtfolge -C-Cl-Me-Cl-C- in der c-Richtung bietet vielleicht eine Erklärung dafür, daß Chloride, die in reinen Koordinationsgittern, z.B. im NaCl- oder CaF_2-Gitter, kristallisieren - wie die Alkalihalogenide oder $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ - nicht eingelagert werden können.

Schwer verständlich ist die Beobachtung, daß nicht alle einlagerungsfähigen Chloride die metallchlorid-reichste 1. Stufe bilden. So gibt $InCl_3$ nur eine 2. Stufe[15], $HgCl_2$[17] eine 3. Stufe[13] und mit WCl_6 wird sogar nur eine 5. Stufe erhalten. Dies deutet auf eine spezifische Affinität zwischen den einzelnen Metallchloriden und den π -Elektronen der Kohlenstoffschichten.

Wie schon erwähnt wurde, tritt eine Einlagerung nur dann ein, wenn die Reaktion zwischen Graphit und Metallchlorid in einer Chloratmosphäre stattfindet. Eine Ausnahme scheinen $FeCl_3$, WCl_6 und $CuCl_2$ zumachen, die auch in einer inerten Atmosphäre mit Graphit reagieren können. Diese Metallchloride spalten aber bei der Einlagerungstemperatur etwas Chlor ab, sodaß auch hier elementares Chlor anwesend ist. Das Chlor wirkt hierbei nicht katalytisch, sondern es wird zusammen mit dem Metallchlorid eingelagert, wobei das Verhältnis Chlor : Metallchlorid bei den einzelnen Verbindungen verschieden ist.

Besonders groß ist die zusätzlich gebundene Chlormenge beim $AlCl_3$- und $GaCl_3$-Graphit mit etwa 1 Cl auf 3 $MeCl_3$[15]. Aus dem Vorzeichen der Hallkonstanten sowie aus dem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beim Einbau kleiner Mengen $AlCl_3$ in Graphit folgern DZURUS und HENNIG[19], daß dieses zusätzlich gebundene Chlor Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband des Graphits aufnimmt, also als Elektronenakzeptor wirkt. Dadurch erhalten die Verbindungen einen ionogenen Charakter, der sich z.B. beim $AlCl_3$-Graphit durch die Formulierung $[C_n]^+_{Gr}Cl^-_{}\cdot 3\,AlCl_3$ oder $[C_n]^+_{Gr}AlCl^-_4\cdot 2\,AlCl_3$ mit $n \approx 27$ für die 1. Stufe wiedergeben läßt. Die Formulierung als Chlorokomplex zeigt die nahe Beziehung zur Konstitution der Graphitsalze, z.B. zu der schon erwähnten 1. Stufe des Graphitsulfats $[C_{24}]^+_{Gr}HSO^-_4\cdot 2\,H_2SO_4$. Mit letzterem haben $AlCl_3$- und $GaCl_3$-Graphit als einzige der bisher bekannten Metallchlorid-Graphitverbindungen auch die blaue Farbe gemeinsam. Vermutlich ist diese blaue Farbe an eine Konzentration Akzeptoratome : C-Atome = 1 : 24 bis 1 : 27 gebunden.

In allen anderen Metallchlorid-Graphitverbindungen ist die Menge des zusätzlich gebundenen Chlors geringer. Der höchste Chlorgehalt wurde bisher in einigen Präparaten von $HgCl_2$- und $CoCl_2$-Graphit mit 1 Cl auf 6 $MeCl_2$ gefunden. Auch diese Verbindungen lassen sich ionogen formulieren, z.B. $HgCl_2$-Graphit als $[C_n]^+_{Gr}HgCl^-_3\cdot 5\,HgCl_2$.

Alle Metallchlorid-Graphitverbindungen werden wie auch die anderen Graphiteinlagerungsverbindungen durch Wasser, Säuren, Basen und organische polare Lösungsmittel zersetzt. Doch ist das Ausmaß des Angriffs bei den einzelnen Metallchloridverbindungen sehr unterschiedlich.

$AlCl_3$- und $GaCl_3$-Graphit werden durch Wasser fast vollständig zersetzt und nur geringe Mengen des Metallchlorids bleiben im Graphit wohl als Einschlüsse zurück. Bei den meisten anderen Verbindungen werden dagegen nur geringe Anteile des eingelagerten Metallchlorids herausgelöst. Dabei hängt die Menge deutlich von der Kristallgröße des Graphits und von dem Lösungsmittel ab. So enthält die 1. Stufe $FeCl_3$-Graphit, dargestellt aus grobkristallinem Flockengraphit (100 - 200 μ Teilchendurchmesser), 60 % $FeCl_3$, nach dem Auswaschen mit H_2O 56 % $FeCl_3$. Wird als Ausgangsgraphit ein Pudergraphit (20 - 50 μ Teilchendurchmesser) verwendet, so sinkt der $FeCl_3$-Gehalt nach dem Auswaschen auf 53 % [15]. KNAPPWOST[20] hat kürzlich zeigen können, daß bei Verwendung eines sehr feinteiligen Graphits (0,5 - 2 μ Teilchendurchmesser) der $FeCl_3$-Gehalt durch Auswaschen sogar bis auf 7,5 % herabgesetzt werden kann. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus dem Mechanismus der Zersetzung. Das Lösungsmittel - Wasser - kann nur von den Schichtebenenrändern angreifen und löst zunächst nur das in den Randzonen eingelagerte Metallchlorid heraus. Wenn nun aus dem Innern der Kristalle nicht schnell genug Metallchlorid nachdiffundiert, kann der ursprünglich vorhandene Schichtabstand von über 9 Å nicht mehr aufrecht erhalten werden. Die C-Schichten gehen in den Randbezirken auf den Abstand des reinen Graphits zurück. Die ausgewaschenen Kristalle haben dann eine dünne Graphithaut, welche den eingeschlossenen Kern vor weiterer Zersetzung schützt. Diese Vorstellungen konnten durch Dichtebestimmungen und röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden und erklären die Abhängigkeit des Metallchloridgehalts ausgewaschener Präparate von der Kristallgröße.

1.2 Aufgabenstellung

Bisher wenig untersucht sind die Einlagerungsverbindungen von Edelmetallhalogeniden. Nach CROFT[9] sollen sich $PdCl_4$, $PtCl_4$ und $RhCl_3$ einlagern lassen, doch konnte PAUSEWANG[18] im hiesigen Laboratorium zeigen, daß nicht $PdCl_4$, sondern $PdCl_2$ eingelagert wird und zwar zu einer 3. Stufe mit maximal 45,5 % $PdCl_2$. Über Zusammensetzung und Struktur eines $PtCl_4$-Graphits ist wenig bekannt. Daher sollte das System $PtCl_4$-Graphit untersucht werden.
Die Darstellung eines $PtCl_4$-Graphits ist auch in folgender Hinsicht von Interesse. Es liegt der Gedanke nahe, das leicht reduzierbare $PtCl_4$ in der Graphitverbindung zu reduzieren, mit dem Ziel einen "Platin-Graphit" zu bekommen, bei dem sich Platin möglicherweise atomar verteilt zwischen den C-Schichten befindet. Reduktionsversuche an $FeCl_3$-Graphit mit Wasserstoff haben jedoch ergeben, daß der Wasserstoff nicht zwischen die Schichtebenen eindringen kann und die Reduktion zu $FeCl_2$ nur an den Schichtebenenrändern in dem Maße stattfindet, wie $FeCl_3$ aus den Schichten nach außen diffundiert[21]. In neuerer Zeit sind $FeCl_3$-Graphit, $PdCl_2$-Graphit und $CuCl_2$-Graphit mit den blauen Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem NH_3 reduziert worden[14)18)22)23)]. Es handelt sich jedoch hierbei, wie im hiesigen Laboratorium am Beispiel der $CuCl_2$- und $PdCl_2$-Verbindung festgestellt werden konnte, nicht um Metall-Graphitverbindungen, sondern um Gemenge von Metall und Graphit bzw. um Einschlüsse von Metall zwischen Graphitkristallen. Trotzdem schien es wünschenswert, diese Versuche auf eine $PtCl_4$-Graphitverbindung auszudehnen, einmal, weil $PtCl_4$ besonders leicht zu reduzieren ist, zum anderen, weil auf diesem Wege vielleicht ein sehr fein verteiltes Platin auf Graphit zu erhalten wäre. Über diese Versuche wird im Abschnitt 2.1 berichtet.
Ebenfalls in diesem Abschnitt werden auch noch Versuche zur Einlagerung von $TiCl_4$ und $ThCl_4$ in Graphit beschrieben. Zwar sollen nach CROFT[9] $TiCl_4$ und $ThCl_4$ keine Reaktion mit Graphit zeigen, da aber CROFT die Bedeutung des Chlors bei der Einlagerung von Metallchloriden nicht erkannt hat, wäre denkbar,

daß diese beiden Chloride in Gegenwart von Chlor doch in Graphit eingelagert werden können, zumal die Chloride der homologen Elemente, $ZrCl_4$ und $HfCl_4$, Einlagerungsverbindungen ergeben[12]. Ob $ThCl_4$ in Graphit eingelagert werden kann, ist auch von Interesse für die unter 2.4 beschriebenen Versuche zur Th/U-Trennung durch Bildung von Graphitverbindungen.

Weiterhin sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob sich auch Oxidchloride einlagern lassen. Bekannt ist, daß CrO_2Cl_2 mit Graphit reagiert, doch wird hierbei nicht CrO_2Cl_2 eingelagert, sondern es entsteht unter Chlorabgabe eine noch nicht näher definierte Verbindung mit Chrom in einer niederen Oxydationsstufe[17)24)]. Als leicht flüchtige Oxidchloride boten sich zur Einlagerung $MoOCl_4$, $WOCl_4$ und $VOCl_3$ an. Diese Versuche werden unter 2.2 beschrieben.

Außer Metallchloriden lassen sich auch Metallbromide wie $AlBr_3$, $HgBr_2$, $CdBr_2$ und $FeBr_2$ in Gegenwart von Brom einlagern[12)25)]. Ob auch Fluoride oder Jodide mit Graphit reagieren können, ist bisher anscheinend noch kaum geprüft worden. Bekannt ist nur, daß UF_6 mit Graphit eine Einlagerungsverbindung bildet[26]. Über einige orientierende Versuche zur Darstellung von Einlagerungsverbindungen mit FeF_3, SbF_3 und CdJ_2 wird im Kapitel 2.3 berichtet.

In neuerer Zeit ist über die Darstellung von $FeCl_3$-Graphit aus Graphit mit einer Lösung von $FeCl_3$ in nicht-wässrigen Lösungsmitteln - Nitromethan, Nitroäthan, Thionylchlorid - berichtet worden[14)27)]. Da über diese verhältnismäßig einfache Darstellungsmethode noch wenig Einzelheiten bekannt sind, sollte untersucht werden, ob außer $FeCl_3$ auch andere Metallchloride aus Lösungen in Graphit eingelagert werden können, und ob hierbei die gleichen Verbindungen wie bei der direkten Umsetzung zwischen Graphit und Metallchlorid erhalten werden. Derartige Untersuchungen können von Interesse im Hinblick auf die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Metallchlorid und Lösungsmittel einerseits und Graphit andererseits sein. Über diese Versuche wird unter 2.4 berichtet.

2 ALLGEMEINER TEIL

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden mit einem grobkristallinen Flockengraphit S 4o , 1oo C, der Firma Kropfmühl (Siebfraktion 3.6oo - 1o.ooo M/cm^2; 6o - 1oo μ Teilchendurchmesser) durchgeführt. Zur Reinigung wurde der Graphit mehrmals mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, anschließend mit 4o %iger Flußsäure abgeraucht, gewaschen und im Chlorstrom auf 1ooo°C erhitzt. Der Aschegehalt betrug dann weniger als o,o5 %.
Über die Darstellung der eingesetzten Metallhalogenidverbindungen finden sich nähere Einzelheiten im experimentellen Teil (Abschnitt 4).

2.1 Versuche zur Einlagerung von $PtCl_4$, $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$, $TiCl_4$ und $ThCl_4$ in Graphit

2.1.1 Umsetzung von $PtCl_4$ mit Graphit

Diese Umsetzung erfordert besondere Maßnahmen, da $PtCl_4$ sehr hygroskopisch ist. Deshalb wurde die Darstellung von $PtCl_4$ aus $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ (Handelspräparat Degussa) in dem gleichen Reaktionsrohr, in dem sich auch der für die Umsetzung bestimmte Graphit befand, durchgeführt, und anschließend $PtCl_4$ und Graphit durch Schütteln miteinander vermengt und in einer abgeschmolzenen Ampulle in einer Cl_2-Atmosphäre mehrere Tage erhitzt. Trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 225 - 35o°C konnte keine Einlagerung erreicht werden. Die Produkte zeigten auf den Debyeogrammen nur die Interferenzen von Graphit und $PtCl_4$. Höhere Reaktionstemperaturen als 35o°C erschienen unzweckmäßig, da dann mit einem Abbau von $PtCl_4$ zu $PtCl_2$ zu rechnen war[28)29)].

2.1.2 Umsetzung von $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ mit Graphit

Ausgehend von dem Gedanken, daß eine Einlagerung von $PtCl_4$ vieleicht doch zu erreichen sei, wenn ein besonders reaktionsfähiges $PtCl_4$ verwendet wird, wurde bei den weiteren Versuchen die Zersetzung von H_2PtCl_6 in Gegenwart des Graphits vorgenommen. Dazu wurde ein inniges Gemisch von Graphit und $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ (im Gewichtsverhältnis 1 : 2) in einem Cl_2-Strom bei langsam steigender Temperatur während etwa 2 Stunden auf 150°C erhitzt, wobei H_2O und HCl entwichen. Ein Präparat (4) wurde bei dieser Temperatur noch 3 Stunden in einer Chloratmosphäre gehalten, die anderen wurden unter langsamer Temperatursteigerung bis auf 210 - 230°C erhitzt und bis zu 7 Tagen bei dieser Temperatur belassen.

Schon nach wenigen Stunden Erhitzungsdauer hatte der Graphit deutlich an Volumen zugenommen, woraus hervorging, daß eine Einlagerung stattgefunden hatte. Da $PtCl_4$ nicht flüchtig ist, mußte beigemengtes $PtCl_4$ mit verdünnter HCl herausgelöst werden. Anschließend wurde chloridfrei gewaschen und bei 110°C getrocknet. Durch das Auswaschen wurden die Einlagerungsverbindungen nicht merklich zersetzt, wie aus den Debyeogrammen des ausgewaschenen und des nicht mit Wasser behandelten Präparates ersichtlich war: beide zeigten die gleichen Interferenzen, nur waren auf dem Debyeogramm der nicht gewaschenen Verbindung noch zusätzlich die Linien von $PtCl_4$ zu erkennen.

Die Einlagerungsverbindung zeigt nicht mehr den metallischen Glanz des Graphits und sieht mattschwarz aus. Beim raschen Erhitzen bläht die Verbindung sehr stark auf.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß einheitlich eine 3. Stufe einer Einlagerungsverbindung entstanden war. Für den Schichtabstand ergibt sich ein Wert von 9,36 Å. Die Indizierung findet sich in Tabelle 3 . In Abschnitt 3 wird die Struktur der Verbindung noch eingehender diskutiert werden.

Tabelle 3

Indizierung der 3. Stufe Platin(IV)-chlorid-Graphit (Präp.1 in Tab. 4)

C-Gitter: a = 2,468 Å $PtCl_4$-Gitter: a = 1o,45 Å
c = 2 x 16,o6 Å c = 2 x 16,o6 Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	ber.	hkl $PtCl_4$-Graphit	hkl $PtCl_4$
sss	5,5	9,2	9,2	004	
st	6,9	14,4	14,6	-	104
m	8,5	21,9	2o,7/21,7	006	200
s	9,9	29,6	3o,9	-	204
st	11,15	37,4	36,9	008	
st	13,9	57,7	57,6	0010	
sss	16,75	83,o	82,9	0012	
sss	19,65	113,o	112,9	0014	
ms	21,15	13o,2	13o,1	100	
m	22,4	145,2	144,5	105	
sss	23,5	159,o	158,3	107	
sss	24,6	173,3	173,4	-	440
st	25,7	188,1	187,7/186,6	1010/0018	
s	28,7	23o,6	23o,4	0020	
sss	31,85	278,5	277,6/278,8	1016/0022	
m	38,65	39o,1	39o,3	110	
ss	41,85	445,2	447,9	1110	
sss	42,8	461,6	461,9	1024	

Die Analyse wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt. Die in einem Korundschiffchen eingewogene Graphitverbindung wird in einem feuchten Sauerstoffstrom bei langsam steigender Temperatur bis 1ooo°C zersetzt. Hierbei wird der Graphit zu CO und CO_2 oxidiert. Das im Präparat enthaltene Chlor wird teils elementar, teils in Form von HCl ausgetrieben und in einer mit NaOH beschickten Vorlage aufgefangen. Der Lösung wird etwas

Natriumsulfit zur Reduktion des Hypochlorits zugesetzt. Die Chloridbestimmung erfolgt potentiometrisch, während das im Schiffchen zurückbleibende Metall direkt ausgewogen werden kann.
Der C-Gehalt der Präparate wurde aus der Einwaage nach Abzug des Pt- und Cl-Gehaltes berechnet (s. dazu S. 2o).
Tabelle 4 bringt die Analysenergebnisse von mehreren Präparaten, die unter etwas verschiedenen Bedingungen dargestellt waren.

Tabelle 4

Analysenwerte der aus Graphit und $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ bei 15o - 23o°C dargestellten Präparate

Präp. Nr.	Reaktions-temp. [°C]	dauer	Pt %	Cl %	$PtCl_{4,o}$ %	Cl:Pt	C:Pt x)
1	22o-23o	4 d	22,9	17,8	39,5	$4{,}2_8$:1	42:1
2	21o-22o	4 d	21,5	17,4	37,1	$4{,}4_5$:1	46:1
3	21o-22o	7 d	2o,2	16,6	34,9	$4{,}5_2$:1	51:1
4	15o	3 h	19,8	2o,3	34,2	$5{,}6_4$:1	49:1

x) Ohne Berücksichtigung des H_2O-Gehaltes der Präparate

Auffallend an den Analysenwerten ist, daß das Cl:Pt-Verhältnis wesentlich über 4:1 liegt und deutlich von der Temperatur bei der Darstellung des Präparates abhängt. Ein so hoher Anteil des zusätzlich gebundenen Chlors ist bisher bei keiner Metallchlorid-Graphitverbindung gefunden worden. Da in dem bei 15o°C dargestellten Präparat 4 das Cl:Pt-Verhältnis fast den Wert 6:1 erreicht, liegt die Annahme nahe, daß bei der Reaktion zwischen Graphit und Hexachloroplatinsäure zunächst diese eingelagert wird, und somit primär ein Graphit-hexachloroplatinat(IV) entsteht, das analog den anderen Graphitsalzen als $[C_n]^+_{Gr}HPtCl_6^-$ · n H_2PtCl_6 x) zu formulieren ist.

x) Ohne Berücksichtigung der Hydratation

Die Graphitsalze entstehen, wie einleitend schon erwähnt wurde, bei der Oxidation von Graphit in Gegenwart starker Säuren. Die Hexachloroplatinsäure ist, wie aus physikalisch-chemischen Messungen hervorgeht, eine starke Säure[30)31)]. Tatsächlich gelang es auch, aus Graphit und einer hochkonzentrierten Lösung von H_2PtCl_6 auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure ein Präparat zu erhalten, das beim Erhitzen stark aufblähte. Da Graphit mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und anderen Säuren unter gleichen Bedingungen die entsprechenden Graphitsalze bildet, ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß Graphit auch mit Hexachloroplatinsäure zu einem Graphitsalz reagieren kann.

Der Reaktionsverlauf bei der Darstellung der in Tabelle 4 aufgeführten Präparate ist nun folgendermaßen zu deuten. Beim Erhitzen von Graphit mit $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ in einer Chloratmosphäre gibt die Hexachloroplatinsäure bei etwa 60 - 80°C Kristallwasser ab, und es entsteht eine Schmelze bzw. eine hochkonzentrierte Lösung. Der Graphit reagiert mit der Schmelze unter Bildung eines Graphitsalzes, wobei das Chlor als Oxidationsmittel fungiert. Da H_2PtCl_6 und auch das Ion $HPtCl_6^-$ nur in hydratisierter Form stabil sind[x)], müssen auch noch H_2O-Moleküle eingelagert werden. Bei längerem Erhitzen oder bei Temperatursteigerung werden H_2O und HCl abgespalten. Damit erniedrigt sich das Cl : Pt-Verhältnis. Vermutlich wird dabei zuerst der nicht ionogen gebundene Anteil der H_2PtCl_6 zu $PtCl_4$ abgebaut. Für die Stabilität der Einlagerungsverbindung dürfte es von geringer Bedeutung sein, ob die Lücken zwischen den ionogen gebundenen $HPtCl_6^-$-Ionen von H_2PtCl_6- oder $PtCl_4$-Molekülen ausgefüllt werden. Nimmt man an, daß in einer 3. Stufe das Verhältnis Neutralmoleküle : Anion 3 : 1 beträgt[xx)], und daß als Neutralteil $PtCl_4$ auftritt, also hier z.B. $[C_n]^+_{Gr}HPtCl_6^- \cdot 3\ PtCl_4$, so ergibt sich ein Cl: Pt-Verhältnis von 4,5 : 1 , wie es für Präparat 3 gefunden wurde.

---

x) Nach Brauer[32)] existieren Hydrate mit 2 , 4 und 6 H_2O .

xx) Untersuchungen an Graphithydrogensulfat haben ergeben, daß in der 2. und 3. Stufe die Packung der Anionen weniger dicht ist als in der 1. Stufe und damit das Verhältnis Neutralmoleküle : Anion größer wird als in der 1. Stufe, wo es bei 2 : 1 liegt[5)].

Der experimentelle Beweis für diesen Reaktionsverlauf konnte durch thermischen Abbau des Präparates 4 (5,6 Cl : 1 Pt) erbracht werden. Eine eingewogene Menge des Präparates wurde im langsamen Stickstoffstrom bis auf 270°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Der abziehende Stickstoff wurde durch eine mit angesäuerter KJ-Lösung beschickte Waschflasche geleitet, um eventuell beim Abbau abgegebenes Chlor nachzuweisen. Es wurden die Gewichtsabnahme beim Abbau, die abgegebene Menge HCl potentiometrisch in der Vorlage und die Zusammensetzung des Präparates nach dem Abbau bestimmt.
Die Jodausscheidung in der Vorlage war minimal, d.h. unter den gegebenen Bedingungen wird praktisch kein Chlor abgespalten. Dies ist erstaunlich, denn Hexachloroplatinsäure soll nach Literaturangaben im N_2-Strom schon bei 160°C langsam Chlor abgeben[32]. Daß dies hier nicht eintritt, kann mit der kürzeren Reaktionszeit oder aber damit zusammenhängen, daß Hexachloroplatinsäure im eingelagerten Zustand stabiler ist. Die in der Vorlage gefundene Chloridmenge, berechnet auf HCl, entsprach jedoch nur etwa 45 % des eingetretenen Gewichtsverlustes. Daraus folgt, daß auch Wasser abgegeben wurde.
In Tabelle 5 sind die Werte für die Zusammensetzung vor und nach dem Abbau, der Gewichtsverlust und die analytisch gefundene HCl-Menge aufgeführt.

Tabelle 5

Präp.	Pt %	Cl %	Cl:Pt	C:Pt	Gew.-Verlust %	Abgeg. HCl %	Abgeg. H_2O %
Ausgangspräp.(4)	19,8	2o,3	$5,6_4$:1	49:1	7,71	3,46	4,25
Nach dem therm. Abbau	21,3	18,1	$4,6_8$:1	46:1			

Das Ergebnis dieses Versuchs ist also, daß die Verringerung des Cl:Pt-Verhältnisses bei längerem Erhitzen bzw. bei höherer Temperatur auf eine Abgabe von HCl und nicht auf einen Verlust von Chlor zurückzuführen ist, womit obige Vorstellungen über den Reaktionsverlauf bestätigt sind.
Da H_2PtCl_6 nur in hydratisierter Form eingelagert werden kann, enthalten alle Präparate noch Wasser. Dieses wird aber bei der Pyrohydrolysenmethode nicht erfaßt. Daher ist das in Tabelle 4 und 5 angegebene C:Pt-Verhältnis etwas zu hoch.
Diese hier erhaltene Verbindungsreihe ist vielleicht das erste Beispiel für den kontinuierlichen Übergang von einem Graphitsalz zu einer Metallchlorid-Graphitverbindung. Es muß offenbleiben, ob z.B. das Präparat 1 mit einem Cl:Pt-Verhältnis von 4,3 : 1 noch zu den Graphitsalzen oder schon zu den Metallchlorid-Graphitverbindungen zu rechnen ist, denn es konnte nicht geklärt werden, ob das über das Verhältnis 4 Cl : 1 Pt gebundene Chlor als $HPtCl_6^-$-Ion vorliegt oder als Elektronenakzeptor für das eingelagerte $PtCl_4$ fungiert. Trotzdem soll im folgenden der Einfachheit halber von $PtCl_4$-Graphit gesprochen werden.

2.1.3 Reduktion des $PtCl_4$-Graphits mit einer Lösung von Kalium in flüssigem NH_3

Die Versuche mit flüssigem NH_3 bzw. mit einer Lösung von Kalium in flüssigem NH_3 wurden in einer geschlossenen, evakuierbaren Apparatur durchgeführt, wie sie üblicherweise beim Arbeiten mit flüssigem NH_3 verwendet wird[33].
Vorversuche über das Verhalten der ausgewaschenen $PtCl_4$-Graphitpräparate gegenüber gasförmigem NH_3 bei Raumtemperatur und gegenüber flüssigem NH_3 haben ergeben, daß die Verbindung unverändert bleibt und nur geringe Mengen NH_3 (weniger als 1 %) adsorbiert. Das Ausbleiben einer Reaktion mit Ammoniak ist nicht überraschend, da $PtCl_4$ in flüssigem NH_3 wenig löslich ist und mit NH_3 in direkter Reaktion keine Ammine bildet[34].

Für die Reduktion von $PtCl_4$-Graphit mit einer Lösung von Kalium in flüssigem NH_3 wurde das mit verdünnter HCl ausgewaschene Präparat 1 verwendet, da dieses die größte Menge an Pt (fast 23 %) enthielt: Einer kräftig durchgerührten Suspension von $PtCl_4$-Graphit in flüssigem NH_3 wurde schrittweise eine blaue Lösung von Kalium in flüssigem NH_3 zugegeben, wobei sich das Kalium in geringem Überschuß bezüglich der vorhandenen Chloridmenge befand[x]. Die blaue Lösung wurde dabei sofort entfärbt.
Nach der Umsetzung schlug sich der größte Teil der aufgerührten Probe rasch nieder, während sich ein kleinerer Teil von flockigem Aussehen nur langsam absetzte. Durch mehrmaliges Behandeln mit flüssigem NH_3 konnte dieses feinteilige Material weitgehend von dem gröberen Anteil getrennt und zugleich auch beigemengtes Kaliumchlorid und eventuell gebildetes Kaliumamid gelöst werden.
Nach Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks blieb ein Produkt zurück, das etwas dunkler als die eingesetzte $PtCl_4$- Graphitverbindung aussah und sich bereits bei Erwärmung auf etwa 65°C unter Abgabe von NH_3 stark aufblähte.
Das Röntgendiagramm des Reduktionsproduktes war recht linienreich, vgl. Tabelle 6 . Bis auf zwei sehr schwache Linien bei kleinen Beugungswinkeln ließen sich sämtliche Interferenzen den Komponenten KCl, Graphit und Platin zuordnen. Die Pt-Linien waren unscharf, was auf ein stark gestörtes Gitter hinweist.
Die elektromikroskopische Untersuchung (s. Abb. 2 , S. 23) zeigte kleine Pt-Kriställchen auf den Graphitteilchen[xx].

---

x) Ein Überschuß an Kalium ist erforderlich, da die Kalium-Lösung durch das bei der Reduktion entstandene Platin katalytisch zersetzt wird[34].

xx) siehe Fußnote S.25

Tabelle 6

Indizierung des Reduktionsproduktes
($PtCl_4$-Graphit reduziert mit einer Lösung von Kalium in flüssigem NH_3)

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	Lit.		hkl
ss	6,85	14,2	-	$PtCl_2/PtCl_4$?	-
s	9,4	26,7	-	$PtCl_2$?	-
m	13,25	52,5	52,8	Graphit	002
st	14,15	59,8	6o,o	KCl	200
sst[x)]	2o,o5	117,6	115,8/12o,1	Pt/KCl	111/220
sss	21,15	13o,2	13o,8	Graphit	100
sss	22,25	143,4	144,o	Graphit	101
m[x)]	23,1	153,9	154,4	Pt	200
m	25,o5	179,3	18o,2	KCl	222
ss	27,35	211,1	211,3	Graphit	004
s	29,3	239,5	24o,1	KCl	400
m	33,2	299,8	3oo,2	KCl	420
ss[x)]	33,75	3o8,7	3o8,9	Pt	220
s	36,85	359,7	36o,4	KCl	422
ss	38,7	39o,9	392,5	Graphit	110
m[x)]	4o,65	424,4	424,9	Pt	311
sss[x)]	42,9	463,4	463,4	Pt	222
sss	43,6	475,6	475,4	Graphit	006
s	47,25	539,2	54o,1	KCl	600
ss	5o,75	599,7	6oo,1	KCl	620
sss	54,3	659,5	66o,4	KCl	622
s[x)]	58,9	733,2	733,7	Pt	331
s[x)]	61,5	772,3	772,1	Pt	420
ss	66,4	839,7	84o,2	KCl	642
s[x)]	74,25	926,4	926,7	Pt	422

x) Diese Reflexe erscheinen verschwommen

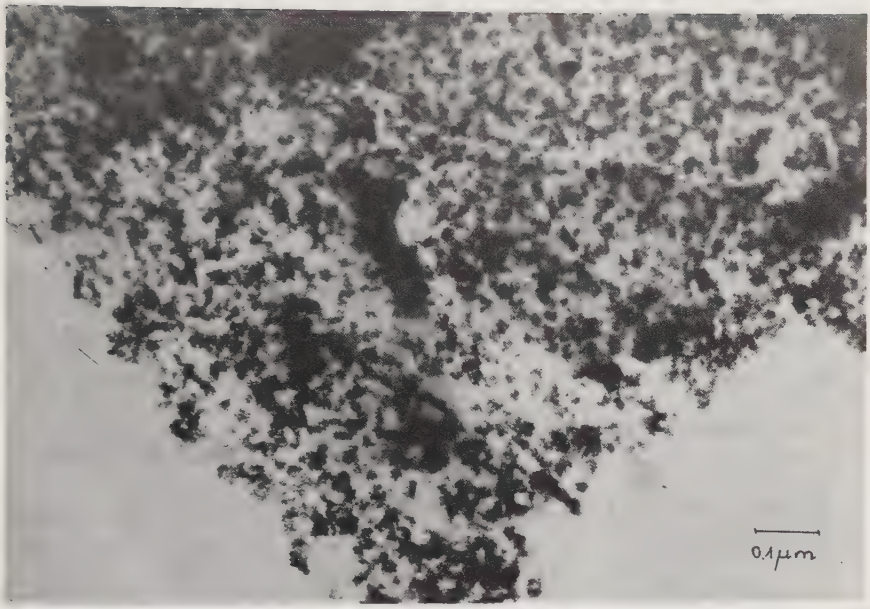

Abb. 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme des mit einer Lösung von Kalium in flüssigem NH_3 reduzierten $PtCl_4$-Graphitpräparates (Vergr. 120 000 : 1)

Erwähnt sei noch folgende Beobachtung:
Wird das Reduktionsprodukt mit Wasser gewaschen, so geht nur etwas Ammoniak, das wohl adsorbiert war, in das Waschwasser, während das Kaliumchlorid im Graphit zurückgehalten wird. Das Debyeogramm des mit Wasser ausgewaschenen Produkts ist völlig identisch mit dem des nicht gewaschenen Präparates. Offenbar ist das KCl in Hohlräumen des Graphits fest eingeschlossen und so vor der Einwirkung des Lösungsmittels geschützt. Dafür spricht auch, daß erst nach Zerreiben des Präparates bei erneutem Auswaschen Chlorid in dem Waschwasser nachgewiesen werden konnte. Da das Alkalihalogenid scharfe Interferenzen gibt, müssen die Kriställchen in den Einschlüssen mindestens einige 100 Å groß sein.
Analysiert wurde das nach der Reduktion angefallene und mit Wasser ausgewaschene Präparat, das sich, wie schon erwähnt,

nur durch einen etwas geringeren NH_3-Gehalt von dem nicht mit H_2O behandelten Präparat unterscheidet. Die Analyse wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt. Nach beendeter Pyrohydrolyse wurde aber hier das im Schiffchen zurückbleibende Pt mehrmals mit verdünnter HCl ausgewaschen, um beigemengte Kaliumverbindungen (KOH?) zu entfernen . Danach wurde das Schiffchen mit dem Pt noch einmal bei 1000°C geglüht.
Zur Kaliumbestimmung wurde eine Probe bei 800°C verascht, der Rückstand mit verdünnter HCl ausgelaugt und die Lösung dann flammenphotometrisch untersucht.
Die NH_3-Bestimmung erfolgte nach KJELDAHL aus dem chromschwefelsauren Aufschluß der Probe durch Wasserdampfdestillation.

Der C-Gehalt wurde durch Differenzbildung errechnet.

Analysenergebnis des Reduktionsproduktes:

47,1 % C ; 20,6 % Pt ; 12,9 % K ; 14,3 % Cl ; 5,1 % NH_3

Daraus ergeben sich folgende Verhältniszahlen (auf 1 g-Atom Pt bezogen):

37,1 C : 1 Pt : 3,1 K : 3,8 Cl : 2,8 NH_3

Da das Cl:K-Verhältnis größer als 1 ist, müssen in dem Präparat entweder noch NH_4Cl oder Reste von noch nicht reduziertem $PtCl_4$ bzw. $PtCl_4$-Graphit vorhanden sein. Die Anwesenheit von NH_4Cl kann ausgeschlossen werden, da im Röntgendiagramm keine entsprechenden Linien auftreten. Damit erhält man für die Zusammensetzung des Reduktionsproduktes:

$$\left[C_{37,1}\right]_{Gr} + 0{,}83\ Pt + 0{,}17\ PtCl_4 + 3{,}1\ KCl + 2{,}8\ NH_3$$

Auffallend ist, daß das Präparat nach dem Auswaschen noch NH_3 in beträchtlicher Menge enthält. Auch dieses muß im Graphitanteil eingeschlossen sein, denn es entweicht erst beim Erhitzen unter Aufblähen des Präparates (siehe oben).

Bei der Reduktion von $PtCl_4$-Graphit entsteht also keine Pt-Graphitverbindung, sondern es bilden sich Gemenge von Graphit, Platin und Kaliumchlorid. Ein analoges Verhalten zeigen nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium auch $PdCl_2$-Graphit, $CuCl_2$-Graphit und sogar Kohlenstoffmonofluorid bei der Reduktion mit Kalium bzw. Natrium in flüssigem Ammoniak[14)17)18)].

Diese Ergebnisse stehen allerdings im Gegensatz zu dem Befund von KNAPPWOST[23], wonach bei der Reduktion von $FeCl_3$-Graphit mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak kein Gemenge, sondern ein homogenes Präparat mit monoatomaren, großflächigen Eisenschichten zwischen den Graphitebenen entstehen soll. Eine Erklärung für die andere Reaktionsweise des $FeCl_3$-Graphits steht noch aus.
Die Hoffnung, daß der bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks reduzierte $PtCl_4$-Graphit besonders gute katalytische Eigenschaften besitzt, erfüllte sich nicht. Das Reduktionsprodukt zeigte nur eine geringe katalytische Wirksamkeit bei der Hydrierung von NO mit H_2 zu Hydroxylamin[x].

2.1.4 Umsetzung von $TiCl_4$ und $ThCl_4$ mit Graphit

Eine Reaktion zwischen Graphit und $TiCl_4$ war weder bei Zimmertemperatur noch nach längerem Erhitzen unter Rückfluß, auch nicht nach Einleiten von trockenem Chlor, nachzuweisen.

Ebensowenig gelang es, $ThCl_4$ in Graphit einzulagern. Die Versuche wurden bei 600 - 650°C in einer Chloratmosphäre durchgeführt.
Die Ergebnisse von CROFT[9] finden damit eine Bestätigung. Da die Chloride der zwischen Titan und Thorium in der 4. Gruppe stehenden Elemente für Zirkonium und Hafnium definierte Einlagerungsverbindungen geben[12], ist das Ausbleiben einer Reaktion zumindest im Fall von $ThCl_4$ überraschend und zeigt einmal mehr, daß nur bestimmte Chloride auf Grund ihrer spezifischen Wechselwirkung mit den π -Elektronen der C-Ebenen Graphitverbindungen bilden können.

---

x) Die katalytischen sowie die elektronenmikroskopischen (s. S.21) Untersuchungen wurden freundlicherweise von den Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, durchgeführt.

2.2 Umsetzung von $MoOCl_4$, $WOCl_4$ und $VOCl_3$ mit Graphit

2.2.1 Versuche zur Einlagerung von $MoOCl_4$ in Graphit

Versuche zur Einlagerung von $MoOCl_4$ erschienen aus folgendem Grund aussichtsreich: Die Analysen von $MoCl_5$-Graphitpräparaten - dargestellt aus $MoCl_5$ und Graphit in Cl_2-Atmosphäre - ergaben reproduzierbar ein zu niedriges Cl:Mo-Verhältnis von etwa 4,5 : 1 [14]. Dies könnte daher rühren, daß das eingesetzte $MoCl_5$ von der Darstellung her durch $MoOCl_4$ verunreinigt war und beide Halogenide zusammen eingelagert wurden.

Die Versuche wurden in der üblichen Weise durchgeführt, indem ein Gemenge von Graphit und frisch sublimiertem $MoOCl_4$ in einer abgeschmolzenen, mit Chlor gefüllten Ampulle mehrere Tage bei 5o - 1oo°C gehalten wurde. Höhere Temperaturen als 1oo°C erschienen wegen der leichten Flüchtigkeit von $MoOCl_4$ unzweckmäßig (Fp = 1oo°C ; Kp = 12o°C).

Unter dieser Bedingung muß zumindest in geringem Umfang eine Einlagerung stattgefunden haben, denn der Graphit blähte beim Erhitzen schwach auf. Nach Absublimieren der Hauptmenge des beigemengten, nicht in Reaktion getretenen $MoOCl_4$ war röntgenographisch aber keine Einlagerung nachzuweisen: Im Debyeogramm erschienen nur die Linien des unveränderten Graphits und des Oxidchlorids.

Um die Einlagerung von $MoOCl_4$ zu erleichtern, wurde bei weiteren Versuchen ein besonders reaktionsfähiger Graphit eingesetzt. Einen solchen erhält man, wenn Bromgraphit $\left[C_{16}\right]_{Gr}Br_2$ an trockener Luft zersetzt wird. Der zurückbleibende Graphit enthält noch geringe Mengen Brom, die, wie Versuche von JUZA [35] ergeben haben, aktivierend auf die Reaktionsfähigkeit wirken. Aber auch mit diesem Graphit konnten im vorliegenden Fall keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, daß $MoOCl_4$ mit Graphit zwar reagiert, daß aber das eingelagerte $MoOCl_4$ nur sehr locker gebunden sein kann und daher der Unterschied im Dampfdruck zwischen dem eingelagerten und dem freien $MoOCl_4$ bei der Einlagerungstemperatur von 5o - 1oo°C zu gering ist,

um unter den hier angewandten Bedingungen eine definierte Einlagerungsverbindung zu erhalten. Im Abschnitt 2.4 wird gezeigt werden, daß sich dagegen aus Lösung eine Einlagerungsverbindung isolieren läßt.

2.2.2 Versuche zur Einlagerung von $WOCl_4$ und $VOCl_3$ in Graphit

Die Versuche mit $WOCl_4$ wurden analog wie die mit $MoOCl_4$ durchgeführt (s. S.26). Da $WOCl_4$ aber einen höheren Verdampfungspunkt (Fp = 211°C ; Kp = 228°C) als $MoOCl_4$ hat, wurden hier Temperaturen zwischen 15o und 19o°C gewählt.
Bei den Versuchen mit $VOCl_3$ kam der Graphit sowohl mit gasförmigem $VOCl_3$ als auch mit flüssigem $VOCl_3$ in Kontakt.

Die Versuche mit gasförmigem $VOCl_3$ wurden folgendermaßen durchgeführt: In den einen Schenkel eines Doppelrohres wurde Graphit und in den anderen einige ml $VOCl_3$ eingefüllt. Unter Kühlung des $VOCl_3$ wurde das Gefäß evakuiert, abgeschmolzen und dann auf Temperaturen zwischen 25 und 9o°C erwärmt.

Bei weiteren Versuchen wurden Graphit und frisch destilliertes $VOCl_3$ am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß bis auf 75°C erwärmt. Einige Ansätze wurden auch in einer Chloratmosphäre durchgeführt.
Bei keinem dieser Versuche konnte eine Einlagerung von $WOCl_4$ bzw. $VOCl_3$ nachgewiesen werden. Der Graphit blähte sich beim Erhitzen nicht auf und zeigte im Röntgendiagramm keinerlei Veränderung.

2.3 Versuche zur Darstellung von Metallfluorid- und Metalljodid-Graphitverbindungen

Die Darstellung von Metallchloridverbindungen erfolgt entweder als Festkörperreaktion durch Diffusion des Halogenids in den Graphit oder über die Dampfphase. Metallfluoride haben abgesehen von den höchsten Oxidationsstufen + 5 bis + 7 fast immer sehr viel höhere Schmelz- und Siedepunkte als die

entsprechenden Chloride, sodaß eine Umsetzung mit Graphit wesentlich höhere Temperaturen verlangt, bei denen dann schon eine Fluorierung des Graphits eintreten kann. So haben Versuche im hiesigen Laboratorium ergeben, daß z.B. FeF_3 (Kp > 1000°C) schon bei etwa 600°C mit Graphit unter Bildung von Fluorkohlenstoffverbindungen wie CF_4 u.a. reagiert[21]. Die Existenz einer FeF_3-Verbindung ist jedoch nicht auszuschließen, da $FeCl_3$ und auch Eisenbromide in Graphit eingelagert werden können. Da eine Darstellung aus den beiden Komponenten nach obigem Ergebnis ausscheidet, bleibt noch die Umsetzung von $FeCl_3$-Graphit mit Fluorwasserstoff oder Hydrogenfluoriden, über die nachfolgend berichtet werden soll.
Weiterhin wurde die Möglichkeit einer Einlagerung von SbF_3, Fp = 292°C, untersucht. Diese Verbindung erschien wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes für derartige Versuche geeignet. Diese Untersuchungen werden auch auf SbF_3Cl_2 ausgedehnt.

Von den Metalljodiden wurde nur CdJ_2 in die Untersuchungen einbezogen, einmal, weil es in einem Schichtengitter kristallisiert und einen niedrigen Schmelzpunkt (387°C) hat, und, weil zum andern auch $CdBr_2$ und $CdCl_2$ zu Einlagerungen in Graphit befähigt sind.

2.3.1 Umsetzung von $FeCl_3$-Graphit mit HF, KHF_2 und NH_4HF_2

Aus $FeCl_3$ bildet sich im HF-Strom schon bei Zimmertemperatur quantitativ FeF_3. Es bestand daher die Hoffnung, daß sich auch in Graphit eingelagertes $FeCl_3$ zu FeF_3 umsetzen läßt. Ausgehend von einer 1. Stufe $FeCl_3$-Graphit - dargestellt aus Graphit und $FeCl_3$ in einer Chloratmosphäre bei 240°C und anschließendem Absublimieren des überschüssigen $FeCl_3$ ($FeCl_3$-Gehalt = 63,1 % ; Fe : Cl-Verhältnis = $3{,}0_3$: 1) - wurde auf drei Wegen versucht, das eingelagerte $FeCl_3$ in FeF_3 umzuwandeln:

1) Mit gasförmigem HF: Über das $FeCl_3$-Graphitpräparat, das sich in einem Pt-Schiffchen befand, wurde Fluorwasserstoff zwischen 180 und 240°C geleitet. Höhere Temperaturen konnten nicht angewandt werden, da sonst die eingesetzte $FeCl_3$-Graphitverbindung unter Abgabe von $FeCl_3$ zerfällt.

2) Mit einer Schmelze von KHF_2: Eine Mischung von getrocknetem KHF_2 und $FeCl_3$-Graphit (im Verhältnis 1o : 1) wurde in einem Pt-Tiegel 12 Stunden lang auf 25o°C erhitzt. Dabei entstand zunächst eine Schmelze von KHF_2, die dann langsam unter Abgabe von HF und Bildung von KF erstarrte.

3) Mit Ammoniumhydrogenfluorid: NH_4HF_2 zersetzt sich ab etwa 1oo°C unter Bildung von NH_3 und HF und eignet sich deshalb für die beabsichtigte Umsetzung besonders gut, da bei der thermischen Zersetzung nur gasförmige Stoffe entstehen. $FeCl_3$-Graphit wurde mit etwa der 1o-fachen Menge an getrocknetem NH_4HF_2 in einem Pt-Schiffchen im trockenen N_2-Strom auf Temperaturen zwischen 1oo und 2oo°C erhitzt.

Die nach 1) bis 3) erhaltenen Produkte wurden mehrmals mit verdünnter HCl ausgewaschen. Diese Behandlung war notwendig, weil der für die Versuche eingesetzte $FeCl_3$-Graphit nicht ausgewaschen war und daher von der Darstellung her möglicherweise geringe Mengen von freiem $FeCl_3$ beigemengt enthielt, das unter den obigen Bedingungen zu FeF_3 reagieren mußte. Nach dem Auswaschen ließ sich in den Präparaten kein Fluorid nachweisen. Die Analyse ergab ein Fe:Cl-Verhältnis von 1 : 2,8 bis 1 : 2,9 gegenüber 1 : $3,o_3$ in der Ausgangsverbindung. Das Röntgendiagramm ließ keine Veränderungen des eingesetzten $FeCl_3$-Graphits erkennen.

Es überrascht, daß das eingelagerte $FeCl_3$ weder mit HF noch mit KHF_2 und NH_4HF_2 bis 25o°C reagiert, und daß die Verbindung unter diesen Bedingungen auch nicht einmal zerstört wird. Dies ist wohl nur damit zu erklären, daß die HF-Moleküle trotz ihrer geringen Größe nicht zwischen die Graphitschichten eindringen können.

2.3.2 Umsetzung von SbF_3 und SbF_3Cl_2 mit Graphit

Zwischen SbF_3 und Graphit trat auch bei mehrtägigem Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre bis auf 25o°C keine Reaktion ein. Dies ist nicht überraschend, da die Einlagerung nur bei Gegenwart eines Elektronenakzeptors stattfindet, und SbF_3 nicht als Akzeptor wirken kann.

Die weiteren Versuche wurden deshalb in einer Chloratmosphäre durchgeführt. Hierbei wurde schon bei Zimmertemperatur, allerdings erst nach etwa 24 Stunden, eine Reaktion beobachtet, äußerlich sichtbar an der blau-schwarzen Farbe, die der Graphit annahm.

Zur Darstellung der Einlagerungsverbindungen wurde SbF_3 mit Graphit im Gewichtsverhältnis 1,5 : 1 bis 4 : 1 rasch vermischt, in ein Korundschiffchen gegeben und zunächst im trokkenen Stickstoffstrom bei 2oo°C ausgeheizt, um Feuchtigkeitsreste zu entfernen. Nach dem Abkühlen wurde ein trockener Chlorstrom über die Mischung geleitet und die Temperatur langsam bis auf 9o°C gesteigert. Schon nach kurzer Zeit fand eine deutliche Cl_2-Aufnahme unter gleichzeitigem Aufquellen des Graphits statt. Nach einer Stunde Reaktionszeit war das Produkt mattschwarz und nach 12 Stunden blau bis dunkelblau glänzend. Ein mit weniger SbF_3 dargestelltes Präparat (o,8 SbF_3 : 1 C) nahm unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie oben nur ein mattschwarzes Aussehen an.

Um die nicht eingelagerten Antimonhalogenide aus den Präparaten möglichst weitgehend zu entfernen, wurde anschließend an die Umsetzung in Chloratmosphäre noch während 12 Stunden bei 9o°C ein langsamer trockener Stickstoffstrom durch das Reaktionsrohr geleitet. Hierbei verflüchtigten sich Antimonfluoridchloride und setzten sich am Ausgang des Rohres in weißen Nadeln, quadratischen Kristallen und Tropfen ab.

Die Produkte sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. An der Luft werden die blauen Präparate schnell mattschwarz. Durch Wasser, Säuren oder Laugen werden sie zersetzt, wobei aber noch beträchtliche Mengen von Antimonfluoridchloriden im Graphit zurückgehalten werden.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß eine Einlagerungsverbindung entstanden war. Das mattschwarze Produkt (Präparat 1 in Tabelle 1o) erwies sich als eine reine zweite Stufe mit einem Schichtebenenabstand von 8,78 Å. Die Indizierung findet sich in Tabelle 7 . Die blauen Präparate hatten die Struktur einer ersten Stufe mit einem Schichtebenenabstand von 8,87 Å bis 8,36 Å, wobei sich eine deutliche Abhängigkeit dieser

Werte von dem Ausgangsverhältnis SbF_3 : C bei der Darstellung der Verbindungen ergab, und zwar in dem Sinn, daß mit steigendem SbF_3-Anteil der Schichtabstand kleiner wurde. In den Tabellen 8 und 9 sind die Indizierungen für zwei blaue Präparate (Präparat 2 und 5) aufgeführt. Hierbei wurde der doppelte Wert von I_c angenommen, in Analogie zu den anderen 1. Stufen der Metallchlorid-Graphitverbindungen (s. Abb 1 , S. 8). Sowohl auf den Diagrammen dieser beiden Präparate als auch auf dem der 2. Stufe treten einige schwache bis sehr, sehr schwache Linien auf, die nicht dem Graphitgitter zugeordnet werden konnten. Vermutlich rühren sie von den eingelagerten Fluoridchloriden her.

Tabelle 7

Indizierung des Debyeogramms von Präp.1 ($C_{19,9}Sb_{1,0}F_{2,9}Cl_{2,0}$)

2. Stufe : $a = 2{,}46_1$ Å
$c = 12{,}13$ Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
sm	7,3	16,2	16,2	002
m	8,5	21,9	-	?
sst	11,0	36,4	36,4	003
st	14,7	64,4	64,6	004
sss	18,55	101,2	101,0	005
sss	21,2	130,8	130,8	100
sss	22,45	145,8	147,0/145,4	102/006
sss	26,4	197,7	195,4/197,9	104/007
ss	30,55	258,4	258,5	008
sm	38,8	392,6	392,5	110
ss	40,9	428,7	428,9	113
ss	42,45	455,6	457,1	114
sss	44,35	488,7	488,7	0011

Tabelle 8

Indizierung des Debyeogramms von Präp.2 ($C_{10,8}Sb_{1,0}F_{2,9}Cl_{2,1}$)

1. Stufe : $a = 2,46_1$ Å
$c = 2 \times 8,87$ Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
sm	5,0	7,6	7,6	002
s	8,5	21,9	-	?
sst	10,0	30,2	30,2	004
sss	12,5	46,9	-	?
m	15,05	67,5	68,0	006
sss	20,35	120,9	120,9	008
sss	21,2	130,8	130,8	100
ss	21,85	138,5	138,4	102
sss	23,65	160,9	161,0	104
sss	25,75	188,8	188,8	0010
sss	31,35	270,7	271,9	0012
sss	38,8	392,6	392,5	110

Tabelle 9

Indizierung des Debyeogramms von Präp.5 ($C_{8,7}Sb_{1,0}F_{3,4}Cl_{0,7}$)

1. Stufe : $a = 2,46_1$ Å
$c = 2 \times 8,36$ Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
mst	5,3	8,5	8,5	002
sss	7,95	19,2	-	?
s	9,05	24,7	-	?
sst	10,6	33,8	34,0	004

Fortsetzung Tabelle 9 :

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl
		gef.	ber.	
ss	12,35	45,7	-	?
ss	16,05	76,5	76,5	006
mst	21,7	136,7	136,0	008
sss	23,95	164,8	164,8	104
sss	31,1	266,8	266,8	108
m	33,6	306,2	306,1	0012

Die Analyse bereitete große Schwierigkeiten. Die Pyrohydrolysenmethode wurde nicht angewandt, denn diese müßte - bedingt durch den dabei entstehenden Fluorwasserstoff - in einem Pt-Rohr durchgeführt werden, das aber von Graphit besonders bei höheren Temperaturen stark angriffen werden würde. Eine Zersetzung durch Lösungsmittel und anschließende Bestimmung von Sb, F und Cl im Filtrat war ebenfalls nicht möglich, da sich, wie oben schon erwähnt, das eingelagerte Antimonfluoridchlorid nur zum Teil aus der Graphitverbindung herauslösen läßt. Als gangbarer Weg erwies sich, die Verbindung durch eine KOH/KNO_3-Schmelze oxidierend aufzuschließen. Hierbei wurde der Graphit vollständig oxidiert. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze wurden Chlorid potentiometrisch, Fluorid als CaF_2 und Antimon als Sb_2S_3 bestimmt (Einzelheiten der Analyse siehe im experimentellen Teil). Fehlermöglichkeiten bestehen vor allem bei der Fluoridbestimmung, doch konnten die Methoden an SbF_3Cl_2 getestet werden, wobei gute Ergebnisse erzielt wurden (s. S.84). Der C-Gehalt wurde wie üblich als Differenz aus der Summe der Sb-, Cl- und F-Werte gegen 100 % ermittelt. Die formelmäßige Zusammensetzung wurde auf 1 Sb berechnet.

Die Analysenergebnisse in Tabelle 10 zeigen, daß sich Antimonfluoridchlorid-Graphitverbindungen gebildet haben. Die bei Gegenwart eines großen Überschusses von SbF_5 maximal eingelagerte

Tabelle 1o

Analysenwerte der aus Graphit und SbF_5 in einer Cl_2-Atmosphäre bei 9o°C dargestellten Präparate

Präp. Nr.	Gew.verh. SbF_5:C (SbF_5Cl_2:C) bei d.Reakt.	Sb %	F %	Cl %	SbF_xCl_y %	Zusammensetzung	∑F-u. Cl-Atome	Schichtabst. [Å] u.Stufe
1	o,8 : 1 (1,1 : 1)	25,1	11,3	14,3	5o,7	$C_{19,9}SbF_{2,9}Cl_{2,o}$	4,9	8,78 (2.St.)
2	1,45: 1 (2,o : 1)	32,o	14,6	19,2	65,8	$C_{1o,8}SbF_{2,9}Cl_{2,1}$	5,o	8,87 (1.St.)
3	1,6 : 1 (2,25: 1)	32,7	15,4	17,3	65,4	$C_{1o,7}SbF_{3,o}Cl_{1,8}$	4,8	8,56 (1.St.)
4	3 : 1 (4,2 : 1)	37,2	18,o	11,5	66,7	$C_{9,1}SbF_{3,1}Cl_{1,1}$	4,2	8,42 (1.St.)
5	4 : 1 (5,6 : 1)	38,5	2o,4	8,2	67,1	$C_{8,7}SbF_{3,4}Cl_{o,7}$	4,1	8,36 (1.St.)
6	4 : 1 (5,6 : 1)	-	-	-	-	-		8,36 (1.St.)
7	4 : 1 (5,6 : 1)	-	-	-	-	-		8,36 (1.St.)

Menge SbF_xCl_y liegt bei ~67 % und einem C:Sb-Verhältnis von ~9 : 1 . Dieses Verhältnis 9 C : 1 Me wurde auch für die blaue 1. Stufe des $AlCl_3$-Graphits, $[C_9]_{Gr}AlCl_{3,3}$ bzw. $[C_{27}]^+_{Gr}AlCl_4^- \cdot 2\ AlCl_3$ gefunden.
Die beiden Präparate 1 und 2 , bei deren Darstellung praktisch das gesamte angebotene SbF_5 eingelagert wurde, enthalten SbF_5Cl_2. Die geringen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung eines SbF_5Cl_2-Graphits sind wahrscheinlich auf die unvermeidbaren Fehler bei der schwierigen Analyse zurückzuführen.

Bei den Präparaten 3 - 5 , die mit einem Überschuß an SbF_3 dargestellt waren, steigt bei wenig verändertem SbF_xCl_y-Gehalt das Verhältnis F : Cl über 3 : 2 an und zwar annähernd proportional der angebotenen Menge SbF_3 bei der Darstellung. Die aus der Zahl der an Antimon gebundenen Halogenatome berechnete Oxidationsstufe des Antimons geht bis auf 4,1 zurück. Mit steigendem F:Cl-Verhältnis wird der Schichtabstand der 1. Stufe kleiner, was sich mit dem geringeren Platzbedarf des Fluors erklären läßt.

Eine Erklärung für die Änderung in der Zusammensetzung des eingelagerten SbF_xCl_y ist vermutlich im folgenden zu suchen: Unter den Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der Präparate reagiert SbF_3 mit Cl_2 zu SbF_3Cl_2, das als Elektronenakzeptor fungieren kann und sofort eingelagert wird. Sicher wirkt dabei nur ein Teil des eingelagerten SbF_3Cl_2 als Elektronenakzeptor, der überwiegende Anteil wird als Neutralmolekül eingelagert sein, ähnlich wie es auch bei allen anderen Graphitverbindungen der Fall ist, z.B. $[Gr]^+HSO_4^-$ · 2 H_2SO_4 oder $[Gr]^+AlCl_4^-$ · 2 $AlCl_3$. Der nicht ionogen gebundene Anteil der eingelagerten Gastkomponente dient zur Auffüllung der Lücken in dem weitmaschigen Netz des ionogen gebundenen Teiles. Nachdem mehrere Beispiele dafür sprechen, daß die blaue Farbe bei Graphitverbindungen an eine Donor- oder Akzeptorkonzentration von 1 : 24 bis 27 C gebunden ist (s. S.1o), kann man annehmen, daß auch in der 1. Stufe SbF_3Cl_2-Graphit nur etwa 1/3 des Antimonhalogenids als $[SbF_3Cl_2]^-$ vorliegt. Das hierbei formal in der Oxidationsstufe + 4 auftretende Sb dürfte wie auch in anderen Antimon(IV)-verbindungen als Sb(III) und Sb(V) nebeneinander vorliegen.

Wird SbF_3 im Überschuß angeboten, so kann dieses, obwohl es für sich allein nicht mit Graphit reagiert, zusammen mit dem als Elektronenakzeptor wirkenden SbF_3Cl_2 als "Neutralteil" eingelagert werden. Dies erklärt das steigende F:Cl-Verhältnis und die Abnahme der Oxidationsstufe des Antimons. Die gefundene Zusammensetzung der Präparate 3 und 4 läßt sich wie folgt "aufteilen":

3) $\left[C_{10,7}\right]_{Gr}SbF_{3,0}Cl_{1,8} = \left[C_{10,7}\right]_{Gr} \cdot 0{,}9\ SbF_3Cl_2 \cdot 0{,}1\ SbF_3$

4) $\left[C_{9,1}\right]_{Gr}SbF_{3,1}Cl_{1,0} = \left[C_{9,1}\right]_{Gr} \cdot 0{,}5\ SbF_3Cl_2 \cdot 0{,}5\ SbF_3$

(dies verlangt 3,0 F-Atome an Stelle der gefundenen 3,1 F-Atome).

In dem Präparat 5 , das mit dem größten Angebot an überschüssigem SbF_3 dargestellt war, beträgt das Verhältnis F : Sb = 3,4 : 1 , d.h. es muß ein fluorreicheres Halogenid als SbF_3Cl_2 und SbF_3 eingelagert sein. Nun ist bekannt, daß SbF_3Cl_2 mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße unter Halogenaustausch dismutieren kann[36]:

$$2\ SbF_3Cl_2 \rightleftharpoons SbCl_4F + SbF_5$$
$$5\ SbCl_4F \rightleftharpoons SbF_5 + 4\ SbCl_5$$

Da das Absublimieren des überschüssigen primär entstandenen SbF_3Cl_2 längere Zeit erfordert, kann ein Austausch von SbF_5 mit eingelagertem SbF_3Cl_2 eintreten. Die analytische Zusammensetzung des Präparates 5 kann zum Beispiel folgendermaßen aufgegliedert werden:

5) $\left[C_{8,7}\right]_{Gr}SbF_{3,4}Cl_{0,7} = \left[C_{8,7}\right]_{Gr} \cdot 0{,}20\ SbF_5 \cdot 0{,}35\ SbF_3Cl_2 \cdot 0{,}45\ SbF_3$

Diese Formulierungen sollen nur zeigen, daß die analytischen Ergebnisse in Zusammenhang mit den Reaktionsmöglichkeiten der Antimonfluoridchloride gebracht werden können.
Die vorstehende Deutung des Reaktionsgeschehens stützt sich auch noch auf zwei weitere experimentelle Ergebnisse.
Wenn, wie angenommen wurde, bei der Chlorierung SbF_3Cl_2 entsteht, und dieses als Elektronenakzeptor in Graphit eingelagert wird, dann sollte auch reines SbF_3Cl_2 in einer inerten Atmosphäre mit Graphit eine Einlagerungsverbindung geben. Dies ist auch tatsächlich der Fall.
Ein nach der Vorschrift von KOLDITZ[36] frisch hergestelltes und analysenreines SbF_3Cl_2-Präparat wurde in einer trockenen Stickstoffatmosphäre auf Graphit gegeben. Schon bei Zimmertemperatur quoll der Graphit auf und verfärbte sich nach etwa

einer Stunde tief dunkelblau. Damit ist bewiesen, daß SbF_3Cl_2 direkt als Elektronenakzeptor mit Graphit reagiert.
Die weiteren Versuche wurden wieder bei 9o°C durchgeführt und das überschüssige SbF_3Cl_2 bei dieser Temperatur im N_2-Strom während 24 Stunden verflüchtigt.
Hierbei konnte auch eine 3. Stufe (Indizierung siehe Tabelle 11) mit 39,6 % SbF_xCl_y gefaßt werden (Präparat 8 in Tabelle 12).
Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 11

Indizierung des Debyeogramms von Präp.8 ($C_{3o,4}Sb_{1,o}F_{3,1}Cl_{1,7}$)

$a = 2,46_1$ Å
$c = 2 \times 15,25$ Å
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	ber.	hkl
ss	5,8	1o,2	1o,2	004
m	8,7	22,9	23,o	006
sst	11,65	4o,8	4o,9	008
mst	14,65	63,9	63,9	0010
ss	21,2	13o,8	13o,8	100
sss	21,7	136,7	136,5	103
s	22,55	147,o	146,8	105
sss	23,9	164,1	162,1/163,5	107/0016
ss	27,o5	2o6,8	2o7,o	0018
sss	3o,4	256,1	256,o/255,5	1014/0020
m	38,8	392,6	392,5	110
s	41,1	432,1	433,4/431,9	118/0026
ss	42,5	456,4	456,4	1110
sss	45,o5	5oo,8	5oo,8	0028

Tabelle 12

Analysenwerte der aus Graphit und SbF_3Cl_2 in einer N_2-Atmosphäre bei 9o°C dargestellten Präparate

Präp. Nr.	Gew.verh. SbF_3Cl_2:1 bei d.Reakt.	Sb %	F %	Cl %	SbF_xCl_y %	Zusammensetzung	∑F-u. Cl-Atome	Schic abst. u.Stu
8	o,9 : 1	2o,2	9,6	9,8	39,6	$C_{3o,4}SbF_{3,1}Cl_{1,7}$	4,8	8,55 (3.St.
9	4 : 1	36,5	18,7	1o,5	65,7	$C_{9,6}SbF_{3,3}Cl_{1,o}$	4,3	8,51 (1.St.
1o	4 : 1	-	-	-	-	-		8,51 (1.St.
11	4 : 1	38,o	19,8	1o,2	68,o	$C_{8,5}SbF_{3,3}Cl_{o,9}$	4,2	8,46 (1.St.

Die Präparate 9 bis 11 waren blau, glänzend und zeigten nur die Linien einer 1. Stufe. Die unter gleichen Bedingungen (Verhältnis SbF_3Cl_2 : Graphit = 4 : 1) dargestellten Präparate 9 und 11 ergaben nur geringe Unterschiede in der Zusammensetzung. Wieder war das F:Cl-Verhältnis wesentlich größer als 3 : 2 . Überraschend war, daß auch hier die formale Oxidationsstufe des Antimons mit 4,2 bis 4,3 unter der des eingesetzten SbF_3Cl_2 = 5,o lag. Neben der Dismutierung von SbF_3Cl_2 muß hier in der inerten Atmosphäre also auch noch eine Cl_2-Abspaltung - vielleicht katalysiert durch den Graphit - eingetreten sein. In dem abziehenden Stickstoff, der durch eine angesäuerte KJ-Lösung geleitet wurde, konnte nur spurenweise Jodausscheidung beobachtet werden, die möglicherweise auch von mitgerissenem $SbCl_5$ herrührte, da beim Einleiten von H_2S in die Lösung eine schwache Ausfällung von Sb_2S_3 eintrat. Die Zusammensetzung des absublimierten Antimonfluoridchlorids, das schwach gelblich gefärbt war, gab ein Verhältnis von

1 Sb : 1,73 F : 3,42 Cl . Im Sublimat des Reaktionsproduktes aus Graphit und SbF_3Cl_2 sind also chloridreichere und fluoridärmere SbF_xCl_y-Verbindungen enthalten. Damit ist die angenommene Dismutierung auch experimentell nachgewiesen. Zudem zeigt das Halogen : Sb-Verhältnis von 5,12 : 1 , daß auch Chlor abgegeben wurde, das sich bekanntlich in den SbF_xCl_y-Verbindungen leicht löst.

2.3.3 Versuche zur Einlagerung von CdJ_2 in Graphit

Eine Einlagerung von CdJ_2 in Graphit in Gegenwart von freiem Jod war in dem Temperaturbereich - 2oo bis 35o°C - röntgenographisch nicht festzustellen.
Das Ausbleiben einer Reaktion im Fall des Cadmiumjodids läßt sich natürlich nicht dahin verallgemeinern, daß Metalljodide überhaupt nicht in Graphit eingelagert werden können. Die Bildung von Metalljodid-Graphitverbindungen dürfte aber doch sehr erschwert sein, denn als Elektronenakzeptor kommt für die Einlagerung von Jodid nur Jod in Frage, das aber das schwächste Oxidationsmittel in der Reihe der Halogene ist. Die Abhängigkeit der Einlagerung von der Stellung des als Elektronenakzeptor fungierenden Halogens geht daraus hervor, daß z.B. $AlCl_3$ oder $CdCl_2$ in einer Cl_2-Atmosphäre eine 1. Stufe bilden, in Gegenwart von Brom aber nur eine 2. Stufe[12]. Dem entspricht auch, daß Metallbromide wie $AlBr_3$ oder $CdBr_2$ in Gegenwart von Brom als metallbromidreichste Stufe nur eine 2. Stufe geben[12]. Eine weitere Parallele hierzu bieten die Graphitsalze. Mit Schwefelsäure und starken Oxidationsmitteln wie CrO_3 bildet sich eine 1. Stufe Graphithydrogensulfat, mit Cl_2 eine 2. Stufe und mit Brom nur eine 3. Stufe[5]. Möglicherweise ist die Akzeptorwirkung des Jods zu gering, um dem Graphit Elektronen zu entreißen.

2.4 Versuche zur Einlagerung von Metallhalogeniden in Graphit aus nicht-wässrigen Lösungen

Für die Versuche über die Darstellung von Metallhalogenid-Graphitverbindungen aus nicht-wässrigen Lösungsmitteln ist Thionylchlorid besonders geeignet, da es ein gutes Lösungsmittel für Metallhalogenide ist[37]. Ein weiterer Vorteil ist, daß sich mit Thionylchlorid viele Metallchloride aus den entsprechenden Oxiden nach der allgemeinen Gleichung

$$MeO_x + xSOCl_2 \longrightarrow MeCl_{2x} + xSO_2$$

darstellen lassen[38]. Es können daher in manchen Fällen die bei dieser Umsetzung erhaltenen Lösungen mit Graphit zur Reaktion gebracht werden, oder es ist sogar möglich, Graphit, Metalloxid und $SOCl_2$ in einer "Eintopfreaktion" reagieren zu lassen.

Außer $SOCl_2$ wurden in dieser Arbeit für einige Metallhalogenide auch noch SO_2Cl_2, CCl_4, $SOBr_2$, $SeOCl_2$, PCl_3, $POCl_3$ und C_6H_5COCl als Lösungsmittel benutzt.

Die Umsetzungen erstreckten sich einmal auf solche Metallhalogenide, von denen definierte Einlagerungsverbindungen schon bekannt sind, wie UCl_5, $AlCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $PtCl_4$ bzw. $H_2PtCl_6 \cdot x\ H_2O$, wobei hier besonders die Frage interessierte, ob man aus der Lösung die gleichen Verbindungen bzw. Stufen erhält wie bei der direkten Umsetzung zwischen Graphit und Metallhalogenid, und zum andern auch auf Metallhalogenide, bei denen eine Einlagerung bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte.

2.4.1 Die Umsetzungen in $SOCl_2$ als Lösungsmittel

In Thionylchlorid sind u.a. UCl_5, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SbCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ sowie $MoOCl_4$ und $VOCl_3$ zumindest in der Wärme gut löslich. Über Dissoziation und Solvation der gelösten Metallhalogenide ist bisher wenig bekannt. Daß starke Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen auftreten können, geht daraus hervor, daß manche Halogenide aus diesen Lösungen

nur als Solvate zu erhalten sind, z. B. $UCl_5 \cdot SOCl_2$[38] oder $2AlCl_3 \cdot SOCl_2$[39].
Eine Schwierigkeit bei der analytischen Untersuchung der erhaltenen Verbindungen bestand in folgendem.
Die aus der Lösung dargestellten Präparate waren bis auf $PtCl_4$-Graphit nicht vollständig frei von $SOCl_2$. Die Menge des Thionylchlorids wurde über eine Sulfatbestimmung ermittelt. Mit Ausnahme der UCl_5-Graphitverbindung lag die Menge des von den Präparaten zurückgehaltenen $SOCl_2$ unter o,3 % . Wegen der bei so geringen Mengen unvermeidlichen Fehler in der analytischen Bestimmung wurde in diesen Fällen der $SOCl_2$-Gehalt nicht berücksichtigt. Das bedeutet jedoch, daß hier das analytisch gefundene Cl:Me-Verhältnis etwas zu hoch ist. Bei UCl_5-Graphit wurde der $SOCl_2$-Gehalt bei der Gesamtchloridbestimmung in Abzug gebracht. Natürlich gehen damit die Fehler in der $SOCl_2$-Bestimmung in die Berechnung des Cl: U-Verhältnisses ein.

2.4.1.1 Umsetzung von Graphit mit einer Lösung von UCl_5 in $SOCl_2$

Je nach den Versuchsbedingungen bilden sich hierbei UCl_5-Graphitverbindungen mit sehr unterschiedlichem Gehalt an Metallchlorid, was sich auch röntgenographisch darin zeigt, daß die Verbindungen entweder die Struktur einer 1. Stufe oder einer 2. Stufe haben.
Eine 1. Stufe entstand bei 3-tägigem Erhitzen einer konzentrierten Lösung von UCl_5 in $SOCl_2$ mit Graphit am Rückfluß. Die Reaktion setzte beim Eintragen des Graphits in die Lösung sofort ein, erkennbar an dem Aufquellen des Graphits, war aber nach 2 Tagen noch nicht beendet, da sich röntgenographisch in dem Reaktionsprodukt eine 1. und 2. Stufe nebeneinander nachweisen ließen.
Die Reaktion führte nur dann zu einer reinen 1. Stufe, wenn das UCl_5 bezogen auf den Graphit mindestens im 5-fachen Überschuß war, und außerdem nur soviel $SOCl_2$ verwendet wurde, daß gerade noch ein Kochen am Rückfluß möglich war. Bei

geringeren Mengen an UCl_5 oder weniger konzentrierten Lösungen bildeten sich nur Gemische zwischen einer 1. und 2. Stufe oder gar nur eine 2. Stufe, selbst auch dann, wenn die angebotene Menge an UCl_5 noch doppelt so groß war, wie theoretisch zur Bildung einer 1. Stufe erforderlich gewesen wäre.

Auch bei Zimmertemperatur reagierte eine UCl_5-Lösung sofort mit Graphit. Wegen der geringeren Reaktionstemperatur dauerte es aber 4 Wochen, bis sich - wiederum bei großem Überschuß an UCl_5 - eine 1. Stufe gebildet hatte.

Eine 2. Stufe entstand, wenn Graphit in einer "Eintopfreaktion" mit überschüssigem UO_3 und $SOCl_2$ drei Tage am Rückfluß erhitzt wurde. Die lange Reaktionszeit war notwendig, da sich zunächst UCl_5 aus UO_3 und $SOCl_2$ bilden mußte, bevor eine Einlagerung in Graphit beginnen konnte.

Es ist bemerkenswert, daß hierbei schon bei der Siedetemperatur von $SOCl_2$ - also etwa 76°C - Uranpentachlorid gebildet wird, denn ohne Anwesenheit von Graphit reagiert UO_3 mit $SOCl_2$ erst bei 150 - 200°C im Bombenrohr zu UCl_5[38)][x)].

Dies deutet daraufhin, daß in Gegenwart von Graphit die Bildung von UCl_5 katalysiert wird bzw., daß eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt: sowie etwas UCl_5 entsteht, wird es fortlaufend durch Bildung von UCl_5-Graphit aus dem Gleichgewicht entfernt.

Die Bildung einer 1. Stufe trat selbst bei einem sehr großen Überschuß an UO_3 und Reaktionszeiten bis zu 3 Wochen nicht ein. Offensichtlich ist die im Reaktionsmilieu gebildete Menge an UCl_5 noch zu gering, um mit Graphit eine 1. Stufe bilden zu können.

Nach beendeter Reaktion wurde die überstehende Lösung abdekantiert, und zur Entfernung der Hauptmenge des anhaftenden $SOCl_2$ der Graphit für kurze Zeit im Wasserstrahlvakuum

---

x) Nach BRADLEY[40)] soll UCl_5 in quantitativer Ausbeute auch durch 14-tägiges Rückfluß-Kochen von UO_3 und $SOCl_2$ darzustellen sein. Eigene Versuche konnten dies aber nicht bestätigen: es setzte sich hierbei immer nur ein Teil des eingesetzten UO_3 zu UCl_5 um.

getrocknet. Anschließend wurden die Präparate von beigemengtem UCl_5 durch Auswaschen mit verdünnter HNO_3 befreit und im Vakuumexsikkator getrocknet.
Die UCl_5-Graphitverbindungen unterscheiden sich in ihrem Aussehen fast nicht vom eingesetzten Graphit. Durch Wasser und verdünnte Säuren werden sie nicht merklich zersetzt. Schon bei 100°C geben die Präparate $SOCl_2$ ab.
Die Analyse wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt. Tabelle 13 bringt die Analysenergebnisse. Präparat 1 und 2 wurden nach der "Eintopfreaktion" dargestellt. Präparat 4a wurde aus Präparat 4 (bei Zimmertemperatur dargestellt) durch 1-tägiges Kochen mit einer konzentrierten UCl_5-Lösung erhalten.

Tabelle 13

Analysenergebnisse von Uranpentachlorid-Graphit

Präp. Nr.	1	2	3	4	4a (aus 4 nach Erhitzen am Rückfluß)
Stufe	2.	2.	1.	1.	1.
Rk.temp.	Rückfl.	Rückfl.	Rückfl.	Zimm.temp.	Rückfl.
Rk.zeit[d]	3	3	3	28	1
$SOCl_2$ %	1,2	2,1	2,6	10,1	2,8
U %	27,0	27,7	35,4	32,6	36,0
Cl %[x)]	20,0	20,3	25,8	24,8	27,2
$UCl_{5,0}$%	47,1	48,3	61,7	56,9	62,7
Cl:U	$4,9_8$:1	$4,9_3$:1	$4,9_0$:1	$5,1_0$:1	$5,0_7$:1
C:U	38 : 1	36 : 1	20 : 1	20 : 1	19 : 1
$SOCl_2$:U	0,1: 1	$0,1_5$:1	$0,1_5$:1	0,6: 1	$0,1_5$:1

x) Der Cl-Wert wurde aus dem Gesamtchloridgehalt nach Abzug des $SOCl_2$-Anteiles berechnet

Wie aus den Analysenergebnissen hervorgeht, ist bei allen Präparaten das Cl:U-Verhältnis innerhalb der Fehlergrenzen gleich 5,o : 1 . Zusätzlich gebundenes Chlor tritt bei diesen Verbindungen also nicht auf.

Alle Verbindungen enthalten $SOCl_2$ und zwar die am Rückfluß erhitzten Präparate etwa o,1 - o,2 Mol/UCl_5, das bei Zimmertemperatur dargestellte Präparat dagegen o,6 Mol/UCl_5. Bemerkenswert ist, daß der $SOCl_2$-Gehalt dieses Präparates nach erneuter Behandlung mit UCl_5-Lösung am Rückfluß auf o,1_5 Mol/UCl_5 zurückgeht. (Präparat 4a).

Der $SOCl_2$-Gehalt kann nicht auf eine Adsorption zurückgeführt werden, da die Präparate vor der Analyse sorgfältig ausgewaschen wurden, sondern es muß $SOCl_2$ zusammen mit UCl_5 als Addukt $UCl_5 \cdot SOCl_2$ oder eventuell auch in der polaren Form $UCl_6^- \cdot SOCl^+$ zwischen die Graphitebenen eingelagert sein [x].

Eine Erklärung für das nicht geradzahlige Verhältnis von $SOCl_2$ zu UCl_5 in den erhaltenen Präparaten ergab die röntgenographische Untersuchung. Abbildung 3a zeigt einen Ausschnitt aus der Zählrohraufnahme des bei Zimmertemperatur dargestellten Präparates 4 mit o,6 $SOCl_2/UCl_5$. Es treten deutlich zwei Paare von (001)-Interferenzen auf, die zwei verschiedenen Einlagerungsverbindungen zugeordnet werden müssen. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Interferenzpaare wird man schließen dürfen, daß die eine Verbindung $UCl_5 \cdot SOCl_2$-Graphit, die andere UCl_5-Graphit ist. Dies wird bestätigt durch die in Abbildung 3b wiedergegebene Aufnahme des Präparates 4a mit nur o,15 $SOCl_2/UCl_5$. Hier sind die bei größeren Abbeugungswinkeln liegenden (001)-Interferenzen, die der $UCl_5 \cdot SOCl_2$-Graphitverbindung zugeordnet wurden, nur noch schwach zu erkennen.

Die Bildung der beiden Einlagerungsverbindungen nebeneinander, deren Verhältnis deutlich temperaturabhängig ist, läßt sich wohl nur so deuten, daß in der Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen UCl_5-Molekülen und dem Addukt $UCl_5 \cdot SOCl_2$

---

x) UCl_5 ist ein starker Chloridionenakzeptor, wie die leichte Bildung von Chlorouranaten(V) in $SOCl_2$ zeigt[41].

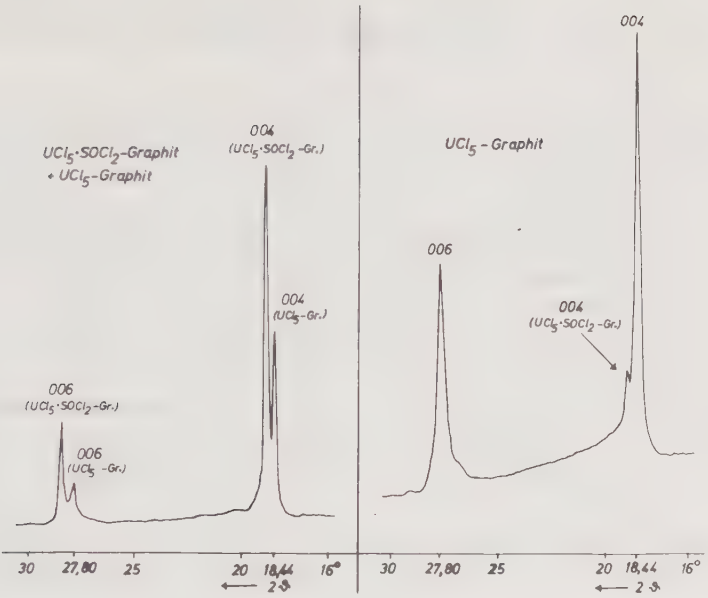

Abb. 3: Ausschnitte aus Zählrohraufnahmen
a) $UCl_5 \cdot SOCl_2$-Graphit + UCl_5-Graphit (Zimmertemperatur-Verbindung)
b) UCl_5-Graphit (Rückfluß-Verb.)

besteht, wobei mit sinkender Temperatur die Adduktbildung begünstigt ist. Die Wechselwirkung in dem Addukt zwischen UCl_5 und $SOCl_2$ muß genügend stark sein, sodaß bei der Einlagerung in Graphit kein Zerfall eintritt.

Aus den (00l)-Interferenzen ergibt sich für die 1. Stufe UCl_5-Graphit ein Schichtebenenabstand von 9,62 Å. Dies stimmt gut mit dem von SIECKE[13] an einer 2. Stufe UCl_5-Graphit gefundenen Wert von 9,65 Å überein.

Für die 1. Stufe der $UCl_5 \cdot SOCl_2$-Graphitverbindung berechnet sich der Schichtabstand zu 9,43 Å. Der gegenüber der UCl_5-Graphitverbindung kleinere Abstand kann auf den geringeren UCl_5-Gehalt der Verbindung zurückgeführt werden, siehe Tabelle 13,

es kann aber auch sein, daß durch die Struktur, in der das Addukt $UCl_5 \cdot SOCl_2$ bzw. $UCl_6^- \cdot SOCl^+$ im eingelagerten Zustand vorliegt, die Wechselwirkung mit den Graphitschichten eine andere als bei reinem UCl_5 ist.

Bei den Präparaten der 2. Stufe konnte eine Aufspaltung der (001)-Interferenzen nicht mehr beobachtet werden, da hier die (001)-Interferenzen weniger scharf als bei der 1. Stufe waren. Hier kann deshalb nur eine mittlere Identitätsperiode I_c von 12,87 Å angegeben werden, woraus sich nach Abzug von 3,35 Å für die unbesetzte Schichtenlücke ein Schichtabstand von 9,52 Å für die aufgeweitete Schichtenlücke ergibt.

Die Indizierungen der Aufnahmen sind in den Tabellen 14 , 15 und 16 wiedergegeben. Dabei wurde bei den 1. Stufen angenommen, daß die Identitätsperiode I_c wie bei den anderen 1. Stufen von Metallchlorid-Graphitverbindungen 2 Kohlenstoff- und 2 Metallchlorid-Schichten umfaßt. Auf dem Debyeogramm der 2. Stufe tritt noch ein schwacher Reflex auf, der nicht dem Graphitgitter zugeordnet werden konnte. Vermutlich rührt er von eingelagertem UCl_5 her.

Tabelle 14

Indizierung der 1. Stufe UCl_5-Graphit

$c = 2 \times 9{,}62$ Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
sst	9,22	25,7	25,7	004
mst	13,9	57,7	57,8	006
ss	18,7	102,8	102,7	008
sss	23,65	160,9	160,5	0010
m	28,75	231,3	231,2	0012

Tabelle 15

Indizierung der 1. Stufe $UCl_5 \cdot SOCl_2$-Graphit

c = 2 x 9,43 Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
sst	9,42	26,8	26,7	004
m	14,2	6o,2	6o,1	006
s	19,o5	1o6,6	1o6,9	008
sm	29,35	24o,3	24o,6	0012

Tabelle 16

Indizierung der 2. Stufe UCl_5-Graphit

a = 2,464 Å

c = 12,87 Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
sm	6,9	14,4	14,4	002
s	8,o	19,4	-	UCl_5 ?
mst	1o,35	32,3	32,3	003
st	13,9	57,7	57,4	004
ss	17,45	89,9	89,7	005
ss	21,2	13o,8	13o,5	100
ss	22,35	144,6	144,9	102
sss	27,95	219,7	22o,2	105
m	28,65	229,9	229,6	008
sss	38,7	39o,9	391,5	110
sss	42,o5	448,6	448,9	114

2.4.1.2 Umsetzung von Graphit mit Lösungen von $AlCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und $MoOCl_4$ in $SOCl_2$

Bei diesen Umsetzungen kann im Gegensatz zu der im vorangehenden Kapitel beschriebenen Umsetzung von UCl_5 mit Graphit kein merklicher Einfluß der Konzentration der Metallhalogenid-Lösung auf die eingelagerte Halogenidmenge und die gebildete Stufe festgestellt werden. Es entsteht auch bei einem großen Überschuß des Metallhalogenids jedesmal nur eine bestimmte Stufe der Einlagerungsverbindung.
Zwischen Graphit und den Lösungen von $AlCl_3$ und $MoOCl_4$ in $SOCl_2$ setzt schon bei Zimmertemperatur eine Reaktion ein, erkennbar an einem Aufquellen des Graphits, während die Lösungen von $NbCl_5$ und $TaCl_5$ erst beim Erhitzen am Rückfluß reagieren.

Zur Darstellung der Einlagerungsverbindungen wurden konzentrierte Lösungen der Metallhalogenide mit Graphit 6 bis 12 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach der Umsetzung wurde die überstehende Lösung abdekantiert und die Graphitverbindung mit wenig $SOCl_2$ ausgewaschen[x)]. Um letzte Reste von beigemengten Metallhalogeniden sowie anhaftendes Thionylchlorid zu entfernen, wurden die Graphitpräparate im Ölvakuum etwa 1 Stunde erhitzt, wobei eine von der Flüchtigkeit der einzelnen Metallhalogenide abhängige Temperatur gewählt wurde ($AlCl_3$-Graphit: 125°C ; $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphit: 50°C ; $MoOCl_4$-Graphit: 35°C). Anschließend wurden die Graphitverbindungen unter N_2 abgefüllt.
Die Einlagerungsverbindungen sehen nicht so metallisch aus wie der Ausgangsgraphit. Die Verbindungen mit $AlCl_3$ und $MoOCl_4$ werden durch Wasser weitgehend zersetzt, während die mit $NbCl_5$ und $TaCl_5$ eine größere Beständigkeit zeigen.

---

x) Die Graphitverbindung mit $AlCl_3$ wurde mit einem grobkristallinen Graphit (120 - 200 μ Teilchendurchmesser) dargestellt, da bei dem üblicherweise verwendeten Graphit kleinerer Teilchengröße (60 - 100 μ) die Einlagerungsverbindung sich nur langsam in der $AlCl_3$-Lösung absetzte und somit ein Abdekantieren sehr erschwert war.

$AlCl_3$-Graphit erwies sich als eine 2. Stufe mit einem I_c-Wert von 12,92 Å und einem Schichtebenenabstand von 9,57 Å. Die anderen Graphitverbindungen hatten die Struktur einer 3. Stufe.

Folgende Werte wurden gefunden:

$NbCl_5$-Graphit : I_c = 2x16,o6 Å ; Schichtebenenabstand 9,36 Å
$TaCl_5$-Graphit : I_c = 2x16,o9 Å ; " 9,39 Å
$MoOCl_4$-Graphit: I_c = 2x15,89 Å ; " 9,19 Å

In den Tabellen 17 bis 19 sind die Indizierungen der Debyeogramme aufgeführt. Die Indizierung der (101)-Interferenzen der 3. Stufen verlangt eine Verdopplung des I_c-Wertes, wie er sich allein aus den (001)-Interferenzen ergibt, in Übereinstimmung mit der hexagonalen Schichtenfolge ABAB... der C-Ebenen. Bei den Aufnahmen der $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphitverbindungen treten bei kleinen Abbeugungswinkeln einige schwache Interferenzen auf, die vermutlich dem $MeCl_5$-Teilgitter in der Graphitverbindung zuzuordnen sind. Diese Interferenzen treten auch bei den in direkter Umsetzung erhaltenen Präparaten auf.

Überraschend an diesen Versuchen ist, daß auch $MoOCl_4$ aus Lösung eingelagert werden kann, während die direkte Umsetzung von Graphit mit $MoOCl_4$ zu keiner definierten Einlagerungsverbindung führt (s. S. 26).

Tabelle 17

Indizierung der 2. Stufe $AlCl_3$-Graphit

a = 2,464 Å
c = 12,92 Å
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
s	6,85	14,2	14,2	002
st	1o,3	32,o	32,o	003
sst	13,8	56,9	57,o	004
s	17,35	88,9	89,o	005
m	21,2	13o,8	13o,5	100

Fortsetzung Tabelle 17 :

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ ber.	hkl
sm	22,4	145,2	144,7	102
s	24,7	174,6	174,4	007
m	28,5	227,7	227,8	008
m	38,7	39o,9	391,5	110
ss	4o,6	423,5	423,5	113
ss	42,o	447,7	448,5	114
sss	45,9	515,7	512,7	0012

Tabelle 18

Indizierung der 3. Stufe $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphit

$NbCl_5$-Graphit
a = 2,466 Å
c = 2 x 16,o6 Å

$TaCl_5$-Graphit
a = 2,466 Å
c = 2 x 16,o9 Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ ber.	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ ber.
004	-	-	-	ss	9,2	9,2
$MeCl_5$?	s	15,1	-	s	15,1	-
$MeCl_5$?	sm	18,o	-	sm	18,o	-
006	sss	2o,6	2o,7	ss	2o,6	2o,6
$MeCl_5$?	sm	24,7	-	sm	24,5	-
008	st	37,1	36,9	st	36,7	36,7
0010	sst	57,7	57,6	sst	57,4	57,4
0012	-	-	-	sss	81,2	82,6
100	s	13o,2	13o,3	s	13o,2	13o,3
104	sss	139,1	139,5	sss	139,1	139,5
105/0016	m	145,8	144,7/147,4	sm	145,8	144,6/146,9
107	sss	158,4	158,5	sss	158,4	158,4
108	sss	167,3	167,2	sss	166,7	167,o
109	ss	179,2	177,o	ss	178,6	176,8

Fortsetzung Tabelle 18 :

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$	
		gef.	ber.		gef.	ber.
1010/0018	ss	187,4	187,9/186,6	ss	187,4	187,7/186,o
1012	sss	213,9	213,2	sss	213,2	212,9
0020	m	231,3	23o,4	m	232,1	229,6
1015	ss	259,8	259,9	ss	259,9	259,4
1017	sss	295,9	296,7	sss	295,8	296,1
110	m	39o,9	39o,9	m	39o,9	39o,9
1023	sss	436,5	435,o	-	-	-
1110/0028	s	451,2	448,5/451,6	s	45o,3	448,3/449,9

Tabelle 19

Indizierung der 3. Stufe $MoOCl_4$-Graphit

a = 2,467 Å

c = 2 x 15,89 Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl
		gef.	ber.	
sss	5,6	9,5	9,4	004
sm	8,4	21,3	21,2	006
m	11,2	37,7	37,7	008
st	14,o5	58,9	58,8	0010
sss	19,9	115,9	115,3	0014
s	21,15	13o,2	13o,2	100
m	22,4	145,2	144,9	105
ss	24,1	166,7	167,9	108
sss	24,9	177,3	177,9	109
sm	25,95	191,5	19o,7	0018
s	29,o	235,o	235,4	0020
ss	3o,8	262,2	262,6	1015
sm	38,7	39o,9	39o,6	110
sss	4o,9	428,7	428,3	118
sm	42,1	449,5	449,4	1110

Fortsetzung Tabelle 19 :

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
s	42,85	462,5	461,4	0028
sss	46,75	53o,5	529,6	0030
sss	49,75	582,5	581,3	1118
sss	52,25	625,2	626,o	1120
ss	67,1	848,6	849,7	0038

Zur Analyse wurden $AlCl_3$- und $MoOCl_4$-Graphit mit Natronlauge zersetzt, vom Graphitrückstand abfiltriert und im Filtrat das Metall als Oxinat und das Chlor potentiometrisch bestimmt. Die Bestimmung der im Graphitrückstand zurückgehaltenen Bestandteile von $AlCl_3$ wurde dann noch nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt. Bei dem Rückstand von $MoOCl_4$-Graphit war diese Methode wegen der Flüchtigkeit des dabei entstehenden Molybdän(VI)-oxids nicht möglich. Das Analysenergebnis von $MoOCl_4$-Graphit bezieht sich daher nur auf die durch Natronlauge herausgelöste Menge an $MoOCl_4$. Der Gesamtgehalt an $MoOCl_4$ konnte aus der Gewichtszunahme des eingesetzten Graphits abgeschätzt werden.

Die Analyse von $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphit wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt.

An allen Präparaten wurde auch eine Sulfatbestimmung durchgeführt. Der daraus berechnete Gehalt an $SOCl_2$ lag aber stets unter o,3 % und wurde deshalb bei der Berechnung der Zusammensetzung der Verbindung nicht berücksichtigt.

Tabelle 2o bringt die Analysenergebnisse der Graphitverbindungen.

Tabelle 2o

Analysenergebnisse von $AlCl_3$-, $NbCl_5$-, $TaCl_5$- und $MoOCl_4$-Graphit

Einl.-verb.	Stufe	Reakt.-dauer [h]	Me %	Cl %	$MeCl_{x,o}$ %	Cl:Me	C:Me
$AlCl_3$-Gr.	2.	8	7,5	32,1	37,3	$3,2_4$:1	18:1
$NbCl_5$-Gr.	3.	12	11,9	23,2	34,7	$5,1_0$:1	42:1
$TaCl_5$-Gr.	3.	12	21,7	21,8	43,o	$5,1_3$:1	39:1
$MoOCl_4$-Gr.	3.	6	9,4	14,2	- x)	$4,1_1$:1	-

x) Der Gesamtgehalt an $MoOCl_4$ ergibt sich aus der Gewichtszunahme des eingesetzten Graphits zu ~ 34 % $MoOCl_{4,1}$ ($\hat{=}$ $C_{41}MoOCl_{4,1}$).

Wie aus den Werten hervorgeht, liegt bei den 4 Verbindungen das Cl:Me-Verhältnis etwas über dem des reinen Metallhalogenids. Zumindest bei $AlCl_3$-Graphit (Cl : Al = 3,24 : 1) kann dies nicht mit Analysenfehlern - z.B. Vernachlässigung des sehr geringen $SOCl_2$-Gehaltes -, sondern nur mit zusätzlich gebundenem Chlor erklärt werden.
Die Bildung von praktisch $SOCl_2$-freien Graphitverbindungen mit $AlCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und $MoOCl_4$ zeigt, daß die Wechselwirkung zwischen diesen Halogeniden und $SOCl_2$ wesentlich schwächer sein muß, als im Fall des Uranpentachlorids. Dies ist besonders bei $AlCl_3$ überraschend, da dieses mit $SOCl_2$ ein stabiles, destillierbares Addukt $2AlCl_3 \cdot SOCl_2$ bildet [39]. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß UCl_5 in der Einlagerungsverbindung selbst als Elektronenakzeptor wirkt, während $AlCl_3$ zur Einlagerung zusätzlich Chlor als Elektronenakzeptor benötigt.

2.4.1.3 Umsetzung von Graphit mit $PtCl_4$ und $H_2PtCl_6 \cdot 4.5\ H_2O$ in $SOCl_2$

$PtCl_4$ ist in $SOCl_2$ sehr wenig löslich. Deshalb wurde eine Suspension von $PtCl_4$ in $SOCl_2$ mit Graphit mehrere Tage am Rückfluß

erhitzt. Doch trat hierbei keine Reaktion ein. Dagegen wurde - wie bei der direkten Umsetzung (s. S. 15) - eine Graphitverbindung erhalten, wenn Hexachloroplatinsäure eingesetzt wurde.

Zur Darstellung der Einlagerungsverbindung wurden Graphit und $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ (im Gewichtsverhältnis 1 : 2) mit $SOCl_2$ am Rückfluß erhitzt. Hierbei reagiert das Thionylchlorid zumindest mit einem Teil des Hydratwassers der Hexachloroplatinsäure nach:

$$H_2O + SOCl_2 \longrightarrow SO_2 + 2\ HCl$$

Nach 2-tägiger Reaktionszeit wurde die Lösung abdekantiert und anhaftendes Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum entfernt. Anschließend wurde der nicht in Reaktion getretene Anteil der Platinverbindung mit verdünnter HCl herausgelöst und dann das Graphitpräparat im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.
Die aus der $SOCl_2$-Lösung erhaltene Einlagerungsverbindung zeigt die gleichen Eigenschaften wie die durch direkte Umsetzung von Graphit mit Hexachloroplatinsäure dargestellte Verbindung. Jedoch tritt hier schon bei 100°C Zersetzung unter Abgabe von SO_2 ein.
Auf dem Debyeogramm traten nur die Linien einer 3. Stufe mit $I_c = 2 \times 15{,}93$ Å auf, vgl. Tabelle 21 . Für den Schichtebenenabstand errechnet sich ein Wert von 9,23 Å.

Tabelle 21

Indizierung der 3. Stufe Platin(IV)-chlorid-Graphit

C-Gitter: a = 2,468 Å
c = 2 x 15,93 Å

$PtCl_4$-Gitter: a = 10,45 Å
c = 2 x 15,93 Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl $PtCl_4$-Graphit	hkl $PtCl_4$
sss	5,6	9,5	9,4	004	
ss	6,9	14,4	14,8	-	104
s	8,35	21,1	21,1/(21,7)	006	(200)
st	11,15	37,4	37,5	008	
sst	14,0	58,5	58,5	0010	
sss	16,9	84,5	84,3	0012	
sss	19,8	114,7	114,7	0014	

Fortsetzung Tabelle 21 :

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl $PtCl_4$-Graphit	hkl $PtCl_4$
s	21,15	13o,2	13o,1	100	
m	22,35	144,6	144,7	105	
sss	23,55	159,7	158,8	107	
ms	25,85	19o,1	188,6/189,7	1010/0018	
mst	28,95	234,3	234,2	0020	
sss	29,7	245,5	244,8	1014	
sss	3o,8	262,2	261,9	1015	
sss	32,o	28o,8	28o,o/283,3	1016/0022	
ms	38,65	39o,1	39o,3	110	
sss	42,o	447,7	448,8	1110	
s	42,75	46o,8	459,o	0028	

Die Analyse wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt. In Tabelle 22 sind die Analysenergebnisse von zwei Präparaten aufgeführt.

Tabelle 22

Analysenergebnisse von Platin(IV)-chlorid-Graphit

Präp. Nr.	SO_2 %	Pt %	Cl %	$PtCl_{4,o}$ %	Cl:Pt	C:Pt[x)]	SO_2:Pt
1	1,7	22,o	17,4	38,o	$4,3_7$:1	44:1	$o,2_3$:1
2	1,9	21,8	17,7	37,6	$4,4_8$:1	44:1	$o,2_7$:1

x) Ohne Berücksichtigung von evtl. vorhandenem H_2O in den Präparaten

Da das Cl:Pt-Verhältnis auch bei diesen aus Lösung dargestellten Präparaten wesentlich über 4 : 1 liegt, kann kein reines $PtCl_4$ eingelagert sein. Vermutlich wird wie bei der direkten

Umsetzung zwischen Graphit und Hexachloroplatinsäure zunächst die Hexachloroplatinsäure eingelagert, die dann bei weiterem Erhitzen unter Rückfluß allmählich zu $PtCl_4$ abgebaut wird (s. dazu S. 18). Ob die Präparate auch noch Wasser enthalten, wurde hier nicht geprüft. Daher ist das in Tabelle 22 angegebene C:Pt-Verhältnis analytisch nicht ganz gesichert. Weiterhin ist auffallend, daß die Einlagerungsverbindung je Mol $PtCl_4$ etwa o,25 Mole SO_2 enthält.
Daß der aus der Sulfatbestimmung errechnete S-Anteil als SO_2 und nicht als $SOCl_2$ in der Verbindung vorliegt, geht einmal daraus hervor, daß, wie schon erwähnt, beim Erhitzen auf 1oo°C SO_2 abgegeben wird. Zum anderen sollte bei einer Einlagerung von $SOCl_2$ das Cl:Pt-Verhältnis viel höher liegen. Offenbar bildet das bei der Reaktion von $SOCl_2$ mit dem Hydrat der Hexachloroplatinsäure entstandene SO_2 mit $PtCl_4$ oder der Hexachloroplatinsäure ein Addukt, das soweit beständig ist, daß es bei der Einlagerung in Graphit erhalten bleibt.
Ein experimenteller Hinweis auf die Existenz eines Addukts aus SO_2 und $PtCl_4$ ergab sich aus einem Versuch, bei dem $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ mit $SOCl_2$ am Rückfluß einen Tag lang erhitzt wurde. Hierbei trat zunächst eine Entwässerung der Hexachloroplatinsäure unter Bildung von HCl und SO_2 ein. Zugleich entstand ein röntgenamorphes braunes Produkt, daß in $SOCl_2$ nur wenig löslich war. Zur Analyse wurde das im Ölvakuum bei Zimmertemperatur getrocknete Produkt im H_2-Strom bei langsamem Temperaturanstieg bis 5oo°C reduziert und die entstandenen Gase in NaOH-Lösung aufgefangen. Gefunden wurde ein Verhältnis von 4,1 Cl : 1 Pt : o,3 SO_2. Ein $SOCl_2$-Addukt hätte ein Cl:Pt-Verhältnis von 4.6 : 1 ergeben müssen. Dieser Befund läßt es wünschenswert erscheinen, die Reaktion zwischen Hexachloroplatinsäure und $SOCl_2$ näher zu untersuchen.

2.4.1.4 Versuche zur Einlagerung von $SbCl_3$, $TiCl_4$, $ThCl_4$, $VOCl_3$ und $WOCl_4$ in Graphit aus ihren Lösungen in $SOCl_2$

Bei der direkten Umsetzung von Graphit mit $TiCl_4$, $ThCl_4$, $VOCl_3$ und $WOCl_4$ trat keine Reaktion ein, wie im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben wurde. Auch mit $SbCl_3$ konnte bisher keine

definierte Graphitverbindung erhalten werden[9]. Alle Versuche, diese Halogenide aus ihren Lösungen in $SOCl_2$ (bei $SbCl_3$, $ThCl_4$ und $WOCl_4$ mit einem Bodensatz dieser Halogenide, da sie in $SOCl_2$ wenig löslich sind) in Graphit einzulagern, verliefen ebenfalls negativ: der Graphit blähte sich beim Erhitzen nicht auf und zeigte im Debyeogramm keinerlei Veränderung.

2.4.1.5 Th/U-Trennung durch Bildung von UCl_5-Graphit

Auf Grund der vorangegangenen Versuche erschien es möglich, Thorium und Uran über ihre Chloride durch Umsetzung mit Graphit zu trennen, da UCl_5 im Gegensatz zu $ThCl_4$ mit Graphit eine Einlagerungsverbindung bildet. Auch eine weitere Voraussetzung für diese Trennung - vollständige Entfernung von UCl_5 aus seiner Lösung in $SOCl_2$ durch Zugabe von Graphit - ist erfüllt, wie aus folgendem Versuch hervorgeht. Schickt man eine verdünnte Lösung von UCl_5 in $SOCl_2$ langsam über eine mit Graphit gefüllte Säule (Gewichtsverhältnis UCl_5 : Graphit = 1 : 10), so läßt sich das Lösungsmittel ohne Rückstand eindampfen. Das Uranpentachlorid wird also quantitativ im Graphit gebunden.

Für diese Untersuchungen wurden $ThCl_4$ und UCl_5 zusammen durch Erhitzen eines innigen Gemisches[x] von ThO_2 und UO_3 (Molverhältnis Th : U = 1 : 1) mit $SOCl_2$ im Bombenrohr bei 300°C dargestellt. Merkwürdigerweise wurde dabei, selbst wenn größere

---

x) Das Gemisch von ThO_2 und UO_3 wurde durch gemeinsame Fällung mit NH_3 aus einer Thorium- und Uranylnitrat-Lösung und anschließendem Erhitzen im O_2-Strom auf 450°C erhalten. Auffallenderweise hat das so dargestellte Gemisch eine ziegelrote Farbe; eine Mischung von ThO_2 (weiß) und UO_3 (orangerot) sollte aber hell orangerot aussehen. Diese Farbvertiefung läßt vermuten, daß sich hierbei - zumindest teilweise - Mischkristalle zwischen ThO_2 und UO_{2+x} ($x < 1$) gebildet haben, wie auch durch röntgenographische Untersuchungen sowie durch Bestimmungen des Oxidationsgrades von U gezeigt werden konnte. Die Bezeichnung "inniges Gemisch" ist also nicht ganz richtig.

Mengen an ThO_2 - UO_3 eingesetzt wurden, eine hell orangerote Lösung mit einem grau-grünen Bodensatz erhalten und nicht, wie man erwarten sollte, eine tief rotbraune Lösung, denn eine nicht zu verdünnte Lösung von UCl_5 in $SOCl_2$ sieht dunkel rotbraun aus. Auf diese Erscheinung soll weiter unten noch eingegangen werden.

Die so erhaltene hell organgerote Lösung mit Bodensatz wurde nun mit Graphit (Gewichtsverhältnis UCl_5 : Graphit = 5 : 1) am Rückfluß erhitzt. Die Reaktion mit Graphit setzte dabei sofort ein und war nach 1 - 2 Tagen beendet. Die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes erfolgte dann völlig analog, wie schon früher beschrieben (s. S. 42).

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

$$\left[C_{57}\right]_{Gr}UCl_{5,1_3}(SOCl_2)_{0,1_5} \qquad \text{(mit 36,9 \% } UCl_{5,0})$$

Thorium war in dem Präparat nicht nachzuweisen.

Auffallend ist, daß das hier erhaltene Präparat ein wesentlich geringeren UCl_5-Gehalt aufweist als die aus Graphit und einer Lösung von UCl_5 in $SOCl_2$ erhaltene 1. Stufe (s. S.43), obwohl die Reaktion unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde.

Der verhältnismäßig niedrige UCl_5-Gehalt sowie die hell orange Farbe der Lösung, die bei der Umsetzung von ThO_2 - UO_3 mit $SOCl_2$ im Bombenrohr erhalten wurde, könnten damit erklärt werden, daß das Mischoxid ThO_2 - UO_3 mit Thionylchlorid nur unvollständig reagiert hat und somit nur eine verdünnte UCl_5-Lösung entstanden war. Es ist aber auch möglich, daß UCl_5 als starker Chloridionenakzeptor mit $ThCl_4$ einen Chlorokomplex bildet, wobei folgende Gleichgewichte vorliegen können:

$$ThCl_4 + UCl_5 \rightleftharpoons ThCl_4 \cdot UCl_5 \rightleftharpoons ThCl_3^+UCl_6^-$$

Wenn im Gleichgewicht nur ein kleiner Anteil als UCl_5 vorliegt, wäre der geringe UCl_5-Gehalt der Einlagerungsverbindung zu verstehen, denn die Versuche in 2.4.1.1 haben eindeutig gezeigt, daß die eingelagerte Menge UCl_5 wesentlich von der UCl_5-Konzentration in der Lösung abhängt.

Erwähnt sei, daß Graphit gegenüber einer Lösung von $NaUCl_6$ in $SOCl_2$ ein ähnliches Verhalten zeigt. Nach STUMPP[42] bildet sich beim Erhitzen von NaCl und UO_3 im Molverhältnis 1 : 1 mit $SOCl_2$ eine hell orangerote Lösung von $NaUCl_6$, in der möglicherweise ein analoges Gleichgewicht, wie oben formuliert, vorliegt:

$$NaCl + UCl_5 \rightleftharpoons NaCl \cdot UCl_5\ (?) \rightleftharpoons Na^+UCl_6^-$$

Eigene Versuche haben ergeben, daß bei der Umsetzung einer solchen Lösung mit Graphit auch bei einem noch so großen Angebot an $NaUCl_6$ ebenfalls immer nur UCl_5-ärmere Stufen der Einlagerungsverbindung entstehen, z.B. ein Gemisch aus 2. und 3. Stufe mit der Gesamtzusammensetzung:

$$\left[C_{51}\right]_{Gr}UCl_{5,0_7}(SOCl_2)_{0,0_6} \qquad (\text{mit } 39{,}9\ \%\ UCl_{5,0})$$

Es lag nicht im Rahmen der vorliegenden Untersuchung, die anscheinend komplizierten Verhältnisse, die in der aus ThO_2 - UO_3 und $SOCl_2$ erhaltenen Lösung vorliegen, zu klären. Vielmehr sollten die Versuche nur zeigen, daß eine quantitative Trennung von Thorium und Uran über die Chloride mit Hilfe von Graphit grundsätzlich möglich ist.

2.4.2 Die Umsetzungen in SO_2Cl_2 als Lösungsmittel

2.4.2.1 Umsetzung von Graphit mit einer Lösung von $AlCl_3$ in SO_2Cl_2

Wasserfreies Aluminiumchlorid ist in Sulfurylchlorid in der Wärme gut löslich. Ein Nachteil dieser Lösungen ist, daß mit zunehmender Konzentration von $AlCl_3$ und mit steigender Temperatur das Gleichgewicht

$$AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftharpoons AlCl_3 \cdot SO_2 + Cl_2$$

bzw. oberhalb 80°C $\quad 2AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftharpoons 2AlCl_3 \cdot SO_2 + Cl_2$

sich nach rechts verschiebt[43]. Konzentrierte Lösungen liefern bei längerem Erhitzen wegen der Zersetzung des

Lösungsmittels einen zähflüssigen Brei von $AlCl_3 \cdot SO_2$ und $2AlCl_3 \cdot SO_2$. Daher wurde für die Umsetzung mit Graphit nur eine mäßig konzentrierte Lösung (ca. 2 g $AlCl_3$ auf 2o ml SO_2Cl_2) verwendet und die Reaktionszeit auf 12 Stunden beschränkt. Die Reaktion setzte schon bei Zimmertemperatur ein und führte nach mehrstündigem Kochen am Rückfluß zu einer 1. Stufe $AlCl_3$-Graphit.

Nach beendeter Reaktion wurde die überstehende Lösung abdekantiert, dann das Präparat mit wenig SO_2Cl_2 ausgewaschen und anschließend im Ölvakuum auf 12o°C erhitzt, um noch anhaftendes $AlCl_3 \cdot SO_2$ bzw. $2AlCl_3 \cdot SO_2$ und SO_2Cl_2 zu entfernen.

Die so erhaltene $AlCl_3$-Graphitverbindung sah tiefblau glänzend aus und war äußerst empfindlich gegenüber Wasser.

Das Debyeogramm (s. Tabelle 23) läßt sich mit I_c = 2 x 9,59 Å als 1. Stufe indizieren.

Das Cl:Al-Verhältnis mit 3,3 : 1 (s. das Analysenergebnis in Tabelle 24) entspricht genau dem Wert, den man für die 1. Stufe bei direkter Umsetzung von Graphit mit $AlCl_3$ in einer Chloratmosphäre erhält. Jedoch enthält das aus Lösung dargestellte Präparat zusätzlich noch SO_2 gebunden. Eine Einlagerung von SO_2Cl_2 oder eine Verunreinigung des Präparates durch beigemengtes $AlCl_3 \cdot SO_2$ bzw. $2AlCl_3 \cdot SO_2$ scheidet aus, da sich im ersten Fall für das eingelagerte $AlCl_3$ ein Cl:Al-Verhältnis von etwa nur 2,5 : 1 ergäbe und im zweiten Fall der $AlCl_3$-Gehalt für die Bildung einer 1. Stufe nicht ausreichen würde. Der hohe Anteil des in Graphit gebundenen SO_2 nach Erhitzen des Präparates auf 12o°C im Ölvakuum ist überraschend, denn nach Literaturangaben zersetzt sich $AlCl_3 \cdot SO_2$ bei 8o°C in $2AlCl_3 \cdot SO_2$ und dieses zerfällt mit steigender Temperatur in die Komponenten, wobei in einer SO_2-Atmosphäre ein Teil der Verbindung unzersetzt sublimiert[44]. Durch die Einlagerung in Graphit wird das SO_2-Addukt anscheinend stabilisiert.

Tabelle 23

Indizierung der 1. Stufe Aluminiumchlorid-Graphit

$a = 2{,}461$ Å

$c = 2 \times 9{,}59$ Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl
		gef.	ber.	
sst	9,25	25,8	25,8	004
sst	13,95	58,1	58,1	006
sss	18,75	1o3,4	1o3,4	008
m	21,2	13o,8	13o,8	100
ss	22,4	145,2	145,3	103
sss	23,7	161,6	161,5	0010
sss	24,5	172,o	171,2	105
sss	27,3	21o,4	21o,o	107
sm	28,9	233,6	234,2/232,6	108/0012
m	38,8	392,6	392,5	110
s	4o,15	415,8	418,3/413,5	114/0016
ss	42,1	449,5	45o,6	116
sss	44,75	495,7	495,9	118
sss	46,35	523,6	523,4	0018

Tabelle 24

Analysenergebnis von Aluminiumchlorid-Graphit

SO_2 %	Al %	Cl %	$AlCl_{3,o}$ %	Cl:Al	C:Al	SO_2:Al
8,3	9,1	39,8	45,8	$3{,}3_2$:1	1o,5:1	$o{,}3_8$:1

Da die 1. Stufe $AlCl_3$-Graphit als $[Gr]^+AlCl_4^-$ · 2 $AlCl_3$ zu formulieren ist, liegt es nahe, für die hier erhaltene SO_2-haltige Verbindung die Formulierung $[Gr]^+AlCl_4^-$ · $2AlCl_3$ · SO_2 anzunehmen. Diese "Idealformel" verlangt ein SO_2:Al-Verhältnis von o,33 : 1 gegenüber dem gefundenen Wert von o,38 : 1 . Denkbar wäre auch, daß ähnlich wie bei dem aus $SOCl_2$-Lösungen erhaltenen UCl_5-Graphit zwei Verbindungen nebeneinander vorliegen, nämlich eine SO_2-reichere Verbindung $[Gr]^+AlCl_4^-$ · 2 ($AlCl_3$ · SO_2) und eine SO_2-freie Verbindung, doch spricht einmal die geringe thermische Beständigkeit der Verbindung $AlCl_3$ · SO_2 gegen diese Annahme und vor allem die Röntgenaufnahmen, auf denen keine Aufspaltung der (001)-Interferenzen zu erkennen ist.
In der SO_2-haltigen $AlCl_3$-Graphitverbindung ist das C:Al-Verhältnis mit 1o,5 : 1 etwas größer als bei der SO_2-freien, durch direkte Umsetzung von $AlCl_3$ und Graphit erhaltenen Verbindung mit 9 C : Al [1o)]. Die Identitätsperiode ist mit 9,59 Å gegenüber 9,52 Å etwas größer.

2.4.2.2 Umsetzung von Graphit mit $FeCl_3$ in SO_2Cl_2

Da $FeCl_3$ nur wenig löslich in Sulfurylchlorid ist, wurde eine gesättigte Lösung mit $FeCl_3$ als Bodenkörper mit Graphit am Rückfluß erhitzt. Schon nach etwa einer Stunde war eine Einlagerung in Graphit festzustellen, aber erst nach 2-tägigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum getrocknet, das nicht in Reaktion getretene, beigemengte $FeCl_3$ mit verdünnter HCl herausgelöst und das Präparat anschließend im Exsikkator getrocknet. Das Auswaschen war hier erlaubt, da $FeCl_3$-Graphit durch Lösungsmittel nicht merklich zersetzt wird.
Die Analyse erfolgte nach der Pyrohydrolysenmethode. Der in der Vorlage als Sulfat bestimmte Schwefel wurde auf SO_2 berechnet.

In Tabelle 25 sind die Analysenergebnisse von 2 Präparaten aufgeführt.

Tabelle 25

Analysenergebnisse von $FeCl_3$-Graphit

Präp. Nr.	SO_2 %	Fe %	Cl %	$FeCl_{3,o}$ %	Cl:Fe	C:Fe	SO_2:Fe
1	-	12,o	22,7	34,8	$2,9_9$:1	25,4:1	-
2	$o,9_5$	12,1	23,2	35,2	$3,o_1$:1	24,5:1	o,o_7:1

Das Cl:Fe-Verhältnis ist für beide Präparate praktisch genau 3 : 1 , wie es auch bei den auf anderem Wege dargestellten $FeCl_3$-Graphitpräparaten stets gefunden wird. Die sehr gute Übereinstimmung der beiden Analysen ist zugleich ein Beweis für die Zuverlässigkeit der Analysenmethode. Im Präparat 1 war kein SO_2 nachzuweisen, während Präparat 2 fast 1 % SO_2 enthielt. Ob es sich hierbei tatsächlich um eingelagertes SO_2 oder um SO_2Cl_2 handelt, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Das bei beiden Präparaten übereinstimmend gefundene Cl:Fe-Verhältnis spricht gegen eine Einlagerung von SO_2Cl_2, denn dann ergäbe sich für Präparat 2 ein Verhältnis von nur 2,9 Cl : 1 Fe .
Möglicherweise wird aus der Lösung $FeCl_3$ zusammen mit SO_2, vielleicht als Addukt, eingelagert. Während des Trocknens im Vakuum wird jedoch das eingelagerte SO_2 wieder abgegeben. Im Fall des Präparates 2 war dann die SO_2-Abgabe noch nicht vollständig gewesen. In der Literatur finden sich keine Angaben über definierte Addukte zwischen $FeCl_3$ und SO_2 oder SO_2Cl_2.
Die Indizierung der Debyeogramme ergab (s. dazu Tab. 26), daß die hier dargestellten $FeCl_3$-Graphitverbindungen die Struktur einer 3. Stufe besitzen. Mit einem I_c-Wert von 2 x 16,13 Å berechnet sich ein Schichtebenenabstand von 9,43 Å für jede 3. Schichtenlücke.

Tabelle 26

Indizierung der 3. Stufe $FeCl_3$-Graphit

a = 2,466 Å

c = 2 x 16,13 Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl
		gef.	ber.	
sm	8,35	21,o	2o,6	006
s	11,o	36,4	36,5	008
st	13,85	57,3	57,1	0010
ss	21,15	13o,2	13o,3	100
s	22,4	145,2	144,6/146,2	105/0016
mst	25,8	189,4	185,o/187,4	0018/1010
s	28,6	229,1	228,4	0020
sss	3o,55	258,4	258,8	1015
sss	31,7	276,1	276,5/276,4	1016/0022
sss	32,95	295,8	295,3	1017
sss	35,45	336,4	336,4	1019
sm	38,7	39o,9	39o,9	110
s	42,o	447,7	448,o/447,7	1110/0028
sss	47,1	536,6	537,1	1116
ss	49,25	573,9	575,9	1118

2.4.3 Die Umsetzung in CCl_4 als Lösungsmittel

2.4.3.1 Umsetzung von Graphit mit $FeCl_3$ in CCl_4

Wasserfreies $FeCl_3$ ist nur in sehr geringem Umfang in Tetrachlorkohlenstoff löslich. Deshalb wurde ein Gemisch von $FeCl_3$ und Graphit mit CCl_4 am Rückfluß einige Stunden erhitzt. Der Graphit blähte danach zwar schwach auf, doch war röntgenographisch eine Einlagerung nicht nachzuweisen.
Eine definierte Einlagerungsverbindung wurde dagegen erhalten, wenn während des Erhitzens durch die Tetrachlorkohlenstofflösung ein langsamer, trockener Cl_2-Strom geleitet wurde. Nach 2 Tagen wurde der Graphit abfiltriert, von beigemengtem $FeCl_3$ durch Waschen mit verdünnter HCl befreit und im Vakuum getrocknet. Die analytische und röntgenographische Untersuchung ergab, daß sich eine 3. Stufe mit 35,8 % $FeCl_3$ und einem Cl:Fe-Verhältnis von 3,o:1 gebildet hatte, vgl. Tabelle 27 . Zusammensetzung und Gitterkonstante I_c = 2 x 16,13 Å stimmen mit den Werten für das aus einer Lösung von $FeCl_3$ in SO_2Cl_2 erhaltene Präparat überein.

Tabelle 27

Analysenergebnis von $FeCl_3$-Graphit

Fe %	Cl %	$FeCl_{3,o}$ %	Cl:Fe	C:Fe
12,3	23,6	35,8	$3,o_2$:1	24,2:1

An diesen Versuchen ist interessant, daß eine definierte $FeCl_3$-Graphitverbindung erst in Gegenwart von Chlor entsteht, das Cl:Fe-Verhältnis in der Verbindung aber innerhalb der Fehlergrenze der Analyse bei 3,o : 1 liegt. Es sieht danach so aus, daß das Chlor als Elektronenakzeptor die Einlagerung einleitet, daß aber in der gebildeten

Einlagerungsverbindung das Eisen(III)-chlorid die Rolle des Elektronenakzeptors gegen Graphit übernimmt. Das Chlor hätte hier also nur eine katalytische Funktion. Doch ist auch möglich, daß die Löslichkeit bzw. Aktivität des Eisen(III)-chlorids in CCl_4 in Gegenwart von Chlor erhöht und dadurch die Einlagerung erleichtert wird. Diese Annahme ist deshalb nicht auszuschließen, weil die Versuche von GINDEROW und SETTON[27] ergeben haben, daß $FeCl_3$ aus Nitromethanlösung bei 5o°C in Graphit eingelagert wird. Unter diesen Bedingungen kann wohl kaum freies Chlor auftreten. Danach wäre also die Einlagerung auch ohne die Gegenwart von freiem Chlor möglich.

Erwähnt sei, daß KNAPPWOST[2o] in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung mitteilt, daß $FeCl_3$-Graphitpräparate mit bis zu 6o % $FeCl_3$ beim Erhitzen von $FeCl_3$, Graphit und Tetrachlorkohlenstoff im Autoklaven bei 25o°C entstehen. Bei dieser hohen Temperatur ist der Cl_2-Partialdruck des $FeCl_3$ aber schon beträchtlich, sodaß auch hier die Einlagerung in Gegenwart von freiem Chlor stattfindet. Damit entsprechen die Versuchsbedingungen, unter denen die Versuche von KNAPPWOST durchgeführt wurden, etwa denen bei der direkten Umsetzung von Graphit mit $FeCl_3$ in einer inerten Atmosphäre bei 25o°C, wobei auch Präparate einer 1. Stufe $FeCl_3$-Graphit erhalten werden.

2.4.4 Die Umsetzungen in $SOBr_2$ als Lösungsmittel

Auf Grund der erfolgreich verlaufenen Versuche, Metallchloride aus Lösungen in $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 in Graphit einzulagern, erschien es aussichtsreich, Metallbromid-Graphitverbindungen auf diesem Weg darzustellen. Als Lösungsmittel kam hierfür in erster Linie Thionylbromid in Frage.
Für diese Versuche wurden $FeBr_2$ und $HgBr_2$ ausgewählt, da bei der direkten Umsetzung zwischen Graphit und diesen beiden Bromiden Graphitverbindungen erhalten werden[12)25)].
Die Löslichkeit von $FeBr_2$ bzw. $HgBr_2$ in $SOBr_2$ ist gering. Es wurden deshalb wiederum die gesättigten Lösungen in Gegenwart

des betreffenden Metallbromids als Bodenkörper mit Graphit umgesetzt. Als Reaktionstemperatur wurde 80°C gewählt, da bei höheren Temperaturen mit einer zu raschen Zersetzung des sehr instabilen Thionylbromids zu rechnen war.
Eine Reaktion mit Graphit trat nur dann ein, wenn entweder das als Lösungsmittel verwendete $SOBr_2$ durch längeres Stehenlassen schon soweit zersetzt war, daß freies Brom sich in der Lösung befand oder - bei Verwendung eines frisch destillierten reinen $SOBr_2$- , wenn die Umsetzungen sich über mehrere Tage erstreckten, sodaß die Lösung durch Zerfall von $SOBr_2$ genügend Brom enthielt. Dies bedeutet, daß eine Einlagerung auch aus Lösung nur in Anwesenheit von freiem Halogen, hier Br_2, stattfindet.
Die unter diesen Bedingungen eingetretene Einlagerung von $FeBr_2$ und $HgBr_2$ wurde nur qualitativ durch das Aufblähen der Präparate beim Erhitzen nachgewiesen. Auch die Debyeogramme der Reaktionsprodukte sind deutlich von dem des Graphits verschieden.
Die Versuche zeigen also, daß die Darstellung von Metallbromid-Graphitverbindungen aus Lösung möglich ist, sie bringt jedoch wegen der unangenehmen Handhabung des Thionylbromids und der verschiedenen Zersetzungsprodukte wie S_2Br_2 u.a. keinerlei Vorteil gegenüber der direkten Umsetzung in einer Bromatmosphäre.

2.4.5 Die Umsetzungen in $SeOCl_2$, PCl_3, $POCl_3$ und C_6H_5COCl als Lösungsmittel

Zum Abschluß der Untersuchungen über die Darstellung von Graphitverbindungen aus Lösungen seien noch kurz die Verbindungen erwähnt, die zwar Metallchloride lösen, bei denen aber eine Darstellung von Graphitverbindungen aus Lösung nicht möglich ist. Es sind dies $SeOCl_2$, PCl_3 und $POCl_3$. Im Fall von Selenylchlorid wurde $FeCl_3$, im Fall der beiden

Phosphorhalogenide $AlCl_3$ als Metallchlorid eingesetzt. Trotz tagelangem Erhitzen dieser Lösungen mit Graphit am Rückfluß[x] war selbst beim Einleiten von Chlor keine Reaktion mit dem Graphit festzustellen[xx].

Besonders interessant ist das Ergebnis mit Benzoylchlorid als Lösungsmittel. Nach Untersuchungen von STUMPP[42] im hiesigen Laboratorium reagiert Benzoylchlorid mit UO_3 unter Bildung von UCl_5. Bei größeren Konzentrationen an UCl_5 entsteht eine tief rotbraune Lösung, in denen, wie aus spektroskopischen Untersuchungen folgt, analog wie in den Lösungen von UCl_5 in Thionylchlorid UCl_6^--Ionen vorliegen. Während aber aus den UCl_5-$SOCl_2$-Lösungen mit Graphit Einlagerungsverbindungen erhalten wurden, trat hier keine Reaktion ein.

---

x) Die $SeOCl_2$-Lösung wurde nur auf 100°C erhitzt, da bei der Siedetemperatur von 180°C schon merklicher Zerfall von $SeOCl_2$ eintritt .

xx) Bei längerem Einleiten von Chlor in PCl_3 nimmt das Reaktionsgemisch breiartige Konsistenz durch Bildung von PCl_5 an.

2.4.6 Vergleichende Betrachtungen zwischen den Methoden zur Darstellung von Graphitverbindungen

Als Ergebnis der in den vorangehenden Kapiteln 2.4.1 bis 2.4.5 beschriebenen Versuche ist festzustellen, daß sich $SOCl_2$ sowie auch SO_2Cl_2 zur Darstellung von Metallchlorid-Graphitverbindungen aus Lösungen gut eignen.
In Tabelle 28 sind die Zusammensetzungen und die erhaltenen Stufen der aus Lösungen sowie der durch direkte Umsetzung erhaltenen Verbindungen einander gegenübergestellt. Die Werte beziehen sich hierbei jeweils auf das metallchloridreichste Präparat der betreffenden Stufe.
Die auf den beiden Wegen erhaltenen Einlagerungsstufen stimmen in der Zusammensetzung mit nur geringen Abweichungen überein. Einige Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der erreichbaren Stufe, was vielleicht mit der unterschiedlichen Löslichkeit bzw. Aktivität des Metallchlorids in den einzelnen Lösungsmitteln zusammenhängen dürfte. So fällt auf, daß $AlCl_3$ selbst aus konzentrierten $SOCl_2$-Lösungen nur zu einer 2. Stufe, aus SO_2Cl_2-Lösung dagegen zu einer 1. Stufe eingelagert wird. Andererseits läßt sich UCl_5 aus $SOCl_2$-Lösung zu einer 1. Stufe einlagern, und zwar je nach der Temperatur mit oder ohne $SOCl_2$-Molekülen, während bei der direkten Umsetzung bisher maximal nur eine 2. Stufe erhalten werden konnte. Auf die Tatsache, daß $MoOCl_4$ nur aus Lösung reagiert, wurde schon hingewiesen.
Der Einfluß der Löslichkeit des Metallchlorids auf die erreichbare Stufe zeigt sich besonders deutlich im Fall des Eisen(III)-chlorids, das in SO_2Cl_2 und CCl_4 nur wenig löslich ist und daher nur zu einer 3. Stufe reagiert, während die direkte Umsetzung leicht eine 1. Stufe liefert. Niob- und Tantalpentachlorid geben wiederum die gleiche 3. Stufe sowohl aus $SOCl_2$-Lösung als auch bei der direkten Umsetzung, obwohl die Darstellungstemperaturen um rund 120°C auseinanderliegen.

Tabelle 28

Zusammensetzungen und Stufen einiger Graphitverbindungen, dargestellt

aus einer Lösung in $SOCl_2$			durch direkte Umsetzung	
Zusammensetzung	Schicht-abst. [Å]	Stufe	Zusammensetzung	Schicht-abst. [Å]
$C_{19}UCl_{5,1}(SOCl_2)_{0,15}$	9,62	1.	-	-
$C_{2o}UCl_{5,1}(SOCl_2)_{0,6}$	9,43	1.	-	-
$C_{36}UCl_{4,9}(SOCl_2)_{0,15}$	9,52	2.	$C_{37}UCl_{5,0}$	9,65
$C_{18}AlCl_{3,25}$	9,57	2.	$C_{18}AlCl_{3,3}$	9,45
$C_{42}NbCl_{5,1}$	9,36	3.	$C_{4o}NbCl_{5,2}$	9,51
$C_{39}TaCl_{5,1}$	9,39	3.	$C_{32}TaCl_{5,2}$	9,49
$C_{41}MoOCl_{4,1}$	9,19	3.	-	-
$C_{44}PtCl_{4,4}(SO_2)_{0,2}$	9,23	3.	$C_{42}PtCl_{4,3}$	9,36
aus einer Lösung in SO_2Cl_2				
$C_{1o}AlCl_{3,3}(SO_2)_{0,4}$	9,59	1.	$C_9AlCl_{3,3}$	9,52
$C_{24}FeCl_{3,0}(SO_2)_{0,1}$	9,43	3.	$C_{23}FeCl_{3,0}$	9,51
aus einer Lösung in $CCl_4(Cl_2)$				
$C_{24}FeCl_{3,0}$	9,43	3.	$C_{23}FeCl_{3,0}$	9,51

Sehr wahrscheinlich haben Solvatation und Adduktbildung des Metallchlorids in dem Lösungsmittel einen Einfluß auf die Einlagerung und Zusammensetzung der Einlagerungsverbindung. Ein eindeutiger Zusammenhang läßt sich aber noch nicht erkennen. So fällt auf, daß UCl_5 aus einer $SOCl_2$-Lösung in Form des beständigen Addukts $UCl_5 \cdot SOCl_2$ auskristallisiert, das nicht ohne Zersetzung von $SOCl_2$ befreit werden kann, während aus einer UCl_5-$SOCl_2$-Lösung bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels in Gegenwart von Graphit eine UCl_5-Graphitverbindung ohne $SOCl_2$ entsteht. Entsprechendes gilt für Aluminiumchlorid in $SOCl_2$, das ein destillierbares Addukt $2AlCl_3 \cdot SOCl_2$ bildet, in Graphit aber ohne $SOCl_2$ eingelagert wird.

In der Einleitung wurde schon darauf hingewiesen, daß die Einlagerung eines Metallchlorids in Graphit bei der direkten Reaktion nur in Gegenwart von freiem Chlor erfolgt und die Einlagerungsverbindungen zusätzlich gebundenes Chlor enthalten, mit Ausnahme von $FeCl_3$ und vielleicht auch UCl_5, die selbst als Elektronenakzeptoren wirken können. Auch bei den aus $SOCl_2$- und SO_2Cl_2-Lösungen erhaltenen Verbindungen mit $AlCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und $MoOCl_4$ ist das Cl:Me-Verhältnis größer als in dem reinen Metallchlorid. Besonders groß ist der Anteil des zusätzlich gebundenen Chlors in der 1. und 2. Stufe von $AlCl_3$-Graphit, sodaß hier eine Formulierung $[Gr]^+AlCl_4^- \cdot 2AlCl_3$ ebenso wie bei dem durch direkte Umsetzung erhaltenen Produkt möglich wird.

Im Fall des SO_2Cl_2 als Lösungsmittel ist das Auftreten von freiem Chlor leicht zu erklären, denn die Einstellung des Gleichgewichts

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

wird durch Kohlenstoff (Aktivkohle) katalysiert. Bei mehrstündigem Kochen des in Sulfurylchlorid gelösten Metallchlorids in Gegenwart von Graphit wird daher stets freies Chlor auftreten, sodaß die Bedingungen für eine Einlagerung gegeben sind. Im Fall der Lösung von Aluminiumchlorid kommt hinzu, daß dieses mit SO_2Cl_2 unter Bildung des SO_2-Addukts und freiem Chlor reagiert (siehe 2.4.2).

Daß auch $SOCl_2$ bei den relativ milden Reaktionsbedingungen, die bei der Darstellung aus Lösung angewandt wurden, zumindest in geringem Ausmaß nach

$$4\ SOCl_2 \rightleftharpoons 2SO_2 + S_2Cl_2 + 3Cl_2$$

zerfällt, konnte durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Dazu wurden die Spektren von am Rückfluß erhitztem Thionylchlorid (mit und ohne Graphit) sowie das Spektrum einer sehr verdünnten Lösung von $AlCl_3$ in $SOCl_2$ gemessen. Um festzustellen, bei welcher Wellenlänge Chlor in Thionylchlorid gelöst ein Absorptionsmaximum besitzt, wurde auch noch das Spektrum von $SOCl_2$, in das etwas Chlor eingeleitet war, aufgenommen.

Die Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer M4QII/PMQII für Durchsicht-Spektroskopie gemessen. Als Bezugssubstanz wurde reinstes, frisch destilliertes $SOCl_2$ verwendet, um störende Nebeneffekte, die durch das Thionylchlorid selbst entstehen könnten, zu eliminieren.

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich ist, zeigt die Lösung von Chlor in $SOCl_2$ bei 362 mμ ein Absorptionsmaximum. Dieses Maximum ist dem in Thionylchlorid gelösten Chlor zuzuordnen, da die Intensität der Bande mit der Konzentration des in $SOCl_2$ gelösten Chlors zunahm. Erwähnt sei, daß das Spektrum von gasförmigem bzw. in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 gelöstem Chlor ein Maximum bei 330 mμ zeigt[45]. Die Verschiebung der Bande in $SOCl_2$ nach längeren Wellen läßt auf einen starken Einfluß des Thionylchlorids auf das gelöste Chlor schließen.

Ein Absorptionsmaximum bei 362 mμ weisen auch die anderen Spektren auf, d.h. sowohl bei Zugabe von $AlCl_3$ zu $SOCl_2$ als auch beim Erhitzen von $SOCl_2$ allein oder mit Graphit am Rückfluß tritt in geringem Umfang eine Zersetzung des Thionylchlorids unter Bildung von Chlor ein, sodaß auch im Fall des Thionylchlorids die Bedingungen für die Einlagerung erfüllt sind.

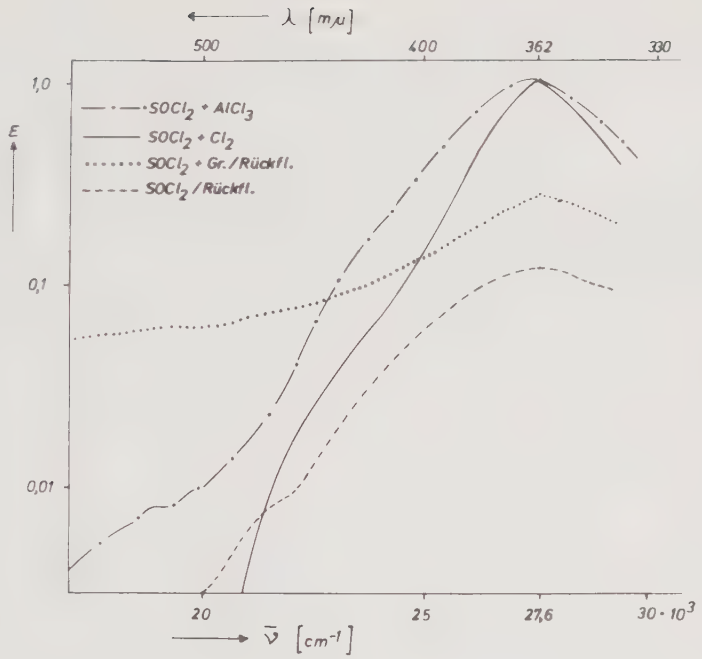

Abb. 4: Absorptionsspektren an $SOCl_2$ sowie an Lösungen von Cl_2 und $AlCl_3$ in $SOCl_2$

-.-.-. $SOCl_2$ + $AlCl_3$: Eine etwa $1o^{-2}$ m $AlCl_3$-Lösung in $SOCl_2$.

——— $SOCl_2$ + Cl_2: Eine sehr verdünnte Lösung von Cl_2 in $SOCl_2$.

..... $SOCl_2$ + Gr./Rückfl.: $SOCl_2$, das 12 Stunden lang mit Graphit am Rückfluß erhitzt worden war.

------ $SOCl_2$/Rückfl.: $SOCl_2$, das allein 12 Stunden lang am Rückfluß erhitzt worden war.

Das Ausbleiben einer Einlagerung von $AlCl_3$ aus PCl_3- und $POCl_3$-Lösungen (siehe 2.4.5) kann dann damit erklärt werden, daß diese Lösungsmittel auch beim Siedepunkt kein Chlor abgeben. Unverständlich bleibt dann aber, daß auch beim Einleiten von Cl_2 in diese Lösungen keine Reaktion mit Graphit stattfindet. Weiterhin fällt auf, daß in $SeOCl_2$ als Lösungsmittel, das instabiler als $SOCl_2$ ist, auch keine Einlagerung stattfindet. Diese Befunde zeigen eindeutig, daß bei der Einlagerung aus Lösung die Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem gelösten Metallchlorid eine wesentliche Rolle spielen müssen.
Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit der "Donor-Zahl" (donor number) eines Lösungsmittels. Nach GUTMANN ist die Donor-Zahl, DN, gleich dem negativen Enthalpiewert ΔH für die Reaktion zwischen einem Donor-Molekül D und $SbCl_5$ in einem inerten Lösungsmittel:

$$D_{\text{gelöst}} + SbCl_5 \text{ gelöst} \longrightarrow D \cdot SbCl_5 \text{ gelöst} \quad ; \quad -\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$$

Die Donor-Zahl berücksichtigt die Summe der Wechselwirkungen des betreffenden Moleküls mit einem Akzeptor-Molekül, wobei Dipol-Dipol-, Dipol-Ionen-Wechselwirkungen und auch Bindungen über freie Elektronenpaare in Betracht kommen.
GUTMANN gibt folgende Werte an[46]:

		DN_{SbCl_5}
Sulfurylchlorid	SO_2Cl_2	0,1
Thionylchlorid	$SOCl_2$	0,4
Acetylchlorid	CH_3COCl	1,0
Benzoylchlorid	C_6H_5COCl	2,3
Phosphorylchlorid	$POCl_3$	11,7
Selenylchlorid	$SeOCl_2$	12,2

Thionylchlorid und Sulfurylchlorid haben danach sehr schwache Donor-Eigenschaften, die auf das O-Atom der S=O-Gruppe zurückzuführen sind, während diese bei Phosphorylchlorid und Selenylchlorid stark sind. Die beiden ersten Verbindungen sind aber zugleich Cl^--Ionen-Donatoren[47)48)]. In diesen Lösungen werden

folgende Gleichgewichte vorliegen:

$$MeCl_x + SOCl_2 \rightleftharpoons Cl_2SO \cdot MeCl_x \rightleftharpoons ClSO^+MeCl^-_{x+1} \quad (1)$$

Da die Bindung in der unpolaren Form des Addukts schwach ist, kann eine Einlagerung bei Gegenwart eines Elektronenakzeptors in den Graphit stattfinden. Möglich ist auch, daß die Einlagerung über die polare Form

$$Gr + ClSO^+MeCl^-_{x+1} + 1/2\ Cl_2 \rightleftharpoons Gr^+MeCl^-_{x+1} + SOCl_2 \quad (2)$$

erfolgt. Die Reaktion würde dann deshalb nach rechts verlaufen, weil die Eigenschaft des Graphits als Elektronendonator zu wirken stärker ausgeprägt ist als das Vermögen von $SOCl_2$ als Cl^--Ionendonator zu wirken.
Da $POCl_3$ und $SeOCl_2$ stärkere Donor-Eigenschaften haben, sollte die unpolare Form

$$MeCl_x + POCl_3 \rightleftharpoons Cl_3PO \cdot MeCl_x \rightleftharpoons Cl_2PO^+MeCl^-_{x+1}$$

begünstigt sein. Das Ausbleiben einer Einlagerung wäre dann einfach damit zu erklären, daß die Bindung in dem Addukt sehr fest ist und eine Einlagerung nach

$$Gr + Cl_3PO \cdot MeCl_x + 1/2\ Cl_2 \rightleftharpoons Gr^+MeCl^-_{x+1} + POCl_3$$

nicht eintritt.
Über die Donor-Eigenschaften von PCl_3 im Vergleich zu denen der Oxychloride finden sich in der Literatur keine Angaben, doch sollte man annehmen, daß wegen des freien Elektronenpaares am P-Atom in PCl_3 die unpolare Form Cl_3PMeCl_x begünstigt ist und sich somit PCl_3 ähnlich wie $POCl_3$ verhält.

Das Ausbleiben einer Einlagerung von UCl_5 in Benzoylchlorid (s. S. 68) ist nun vielleicht auch darauf zurückzuführen, daß diese Verbindung im Vergleich zu $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 eine stärkere Donor-Eigenschaft besitzt.

Die im Vorangehenden entwickelten Vorstellungen können die hier mitgeteilten experimentellen Befunde über das verschiedenartige Verhalten der Metallchloride in den einzelnen Lösungsmitteln gegenüber Graphit erklären, sie sind aber keinesfalls gesichert und bedürfen noch weiterer Untersuchungen.

3. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

3.1 Zur Struktur von $PtCl_4$-Graphit [x)]

Die Indizierung der Röntgenaufnahme von $PtCl_4$-Graphit ist in Tabelle 3 (s. S. 16) wiedergegeben.
Aus der Lage der (100)- und (110)-Interferenzen ist zu ersehen, daß sich die hexagonale a-Achse des Graphits praktisch nicht verändert hat. Dieses Ergebnis entspricht den Verhältnissen bei anderen Einlagerungsverbindungen und bedeutet, daß das C-Sechsecknetz des Graphits bei der Einlagerung unverändert erhalten geblieben ist.
Aus den (001)-Interferenzen berechnet sich die kleinste Identitätsperiode I_c in Richtung der c-Achse zu 16,06 Å. Dies entspricht einer 3. Stufe. Der Wert läßt sich aufteilen in

$$16{,}06\ \text{Å} = 2 \times 3{,}35\ \text{Å} + 9{,}36\ \text{Å}\ ,$$

wobei 3,35 Å der Abstand von 2 C-Ebenen im Graphitgitter ist. Jede 3.Schichtenlücke ist also durch eine eingelagerte $PtCl_4$-Schicht von 3,35 auf 9,36 Å, d.h. um 6,01 Å aufgeweitet. Die hier gefundene Aufweitung ist fast ebenso groß wie in den anderen Metallchlorid-Graphitverbindungen, so beträgt z.B. im $FeCl_3$-Graphit der Schichtabstand 9,40 Å. Das Vorliegen einer 3. Stufe wird schließlich auch durch die Intensitätsberechnung der (001)-Interferenzen bewiesen (s. S.77).

Über die Orientierung der C-Ebenen zueinander in der hexagonalen Basisebene können die (101)-Interferenzen Auskunft geben. Zwei dieser (101)-Interferenzen lassen sich als (105) und (107) nur mit dem doppelten I_c-Wert, wie er sich aus den (001)-Interferenzen ergibt, indizieren, also mit 2 x 16,06 Å. Das bedeutet, daß die Identitätsperiode I_c nicht 3 sondern 6 C-Ebenen umfaßt, wie es für eine 3. Stufe zu erwarten ist,

---

x) Zur Benennung $PtCl_4$-Graphit siehe Seite 20 .

wenn die Schichtfolge auch in der Einlagerungsverbindung die gleiche ist, wie in der hexagonalen Modifikation des Graphits, nämlich ABAB... (s. dazu Abb. 1 , S. 8).
Das Debyeogramm zeigt noch vier weitere Interferenzen, die nicht dem Kohlenstoffgitter zugeordnet werden können. Solche zusätzlichen Reflexe wurden auch bei einigen anderen Metallchlorid-Graphitverbindungen beobachtet und konnten einem zwischen den Graphitschichten ausgebreiteten zweidimensionalen Gitter des Metallchlorids zugeordnet werden. Zwei dieser vier Linien sind identisch mit dem starken (200)- und dem mittelstarken (440)-Reflex des $PtCl_4$-Gitters. (Der (200)-Reflex des $PtCl_4$ fällt dabei mit der (006)-Interferenz des $PtCl_4$-Graphits zusammen). Mit Hilfe der kubischen Gitterkonstanten a_{PtCl_4} = 10,45 Å [49] des kristallisierten $PtCl_4$ und c = 2 x 16,06 Å lassen sich die beiden restlichen Linien als (104) und (204) indizieren.

3.1.1 Intensitätsberechnung für zwei verschiedene Schichtfolgen im $PtCl_4$-Graphit

Die beide als (104) und (204) indizierten Reflexe würden auch gut als (005) und (007) in die Reihe der verdoppelten (001)-Reflexe passen; ungerade (001)-Reflexe dürfen aber gerade wegen dieser Verdopplung bei der in Abbildung 1 (s. S. 8) gezeigten Schichtfolge nicht vorkommen. Sie wären dagegen erlaubt, wenn in $PtCl_4$-Graphit eine andere als die in Abb. 1 gezeigte Schichtfolge vorläge, bei der dann der kleinste I_c-Wert nicht 16,06 Å, sondern 2 x 16,06 Å betrüge. Abbildung 5 zeigt diese neue, weniger symmetrische Schichtfolge, bei der also die $PtCl_4$-Schichten nicht in gleichem Abstand, sondern in Paaren aufeinander folgen.

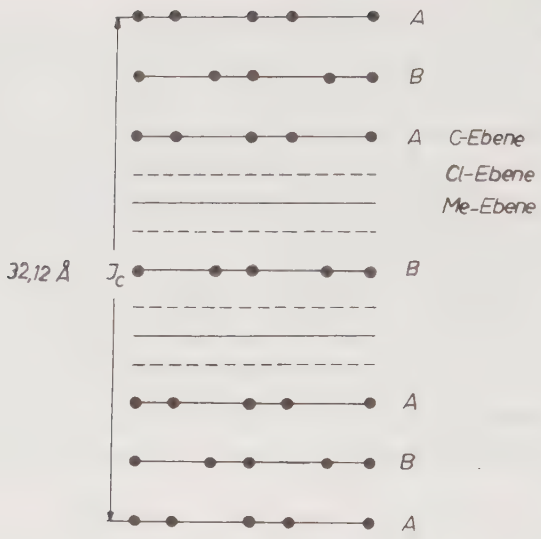

Abb. 5: Theoretische Schichtfolge im $PtCl_4$-Graphit mit dem kleinsten I_c-Wert von 32,12 Å

Diesem neuen Modell wurden aber von Anfang an wenig Chancen eingeräumt, denn es wäre das erste Mal, daß eine 3. Stufe einer Metallchlorid-Graphitverbindung solch eine Anordnung hätte. Um eine Entscheidung treffen zu können, wurden für die beiden zur Diskussion stehenden Schichtfolgen die Intensitäten der (001)-Interferenzen berechnet und mit den gefundenen Intensitäten verglichen.
Die relativen Intensitäten lassen sich für die (001)-Reflexe nach der folgenden vereinfachten Beziehung berechnen:

$$I_{(001)} \sim S^2 \cdot LP \ ,$$

wobei der Absorptionsfaktor, der Temperaturfaktor und der

Flächenhäufigkeitsfaktor vernachlässigt wurden. Das war hier zulässig, da es sich nur um eine grobe Ermittlung der Intensität handelte[x].

Die Strukturfaktoren S wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$S_{(00l)} = \sum f_i \cdot \cos 2\pi l z_i$$

f_i, die Atomformfaktoren von Pt^{4+}, Cl^- und C, sowie LP, der kombinierte Lorentz-Polarisationsfaktor, wurden dem Tabellenwert von SAGEL entnommen[5o]. z_i sind die Parameter der Pt-, Cl- und C-Atome in der z-Richtung.

In der folgenden Tabelle 29 sind für einige (00l)-Werte die errechneten Intensitäten den gefundenen Werten gegenübergestellt. Der Berechnung wurde die idealisierte Zusammensetzung $C_{42}PtCl_4$ zugrunde gelegt.

29,A: Intensitäten für die in Abb. 5 gezeigte Schichtfolge
29,B: Intensitäten für die in Abb. 1 gezeigte Schichtfolge

Tabelle 29

Berechnete und beobachtete Intensitäten der Röntgeninterferenzen

A (zu Abb. 5)			B (zu Abb. 1)		
001	$I_{gef.}$	$I_{ber.}$	001	$I_{gef.}$	$I_{ber.}$
004	sss	34	004	sss	29
005	st	1	006	s	62
006	s	41	008	st	1oo
007	s	1oo	0010	st	43
008	st	33	0012	sss	7
009	-	43	0014	sss	4
0010	st	54	0016	-	1
0011	-	2	0018	sss	1
0012	sss	o	0020	s	1o
			0022	sss	2

x) Der Flächenhäufigkeitsfaktor ist für alle (00l)-Interferenzen gleich groß.

Ein Vergleich der in Tabelle 29,A aufgeführten gefundenen und berechneten Intensitäten ergibt nun eindeutig, daß die in Abbildung 5 gezeigte Schichtfolge nicht vorliegen kann, da die berechneten Intensitäten fast bei keinem (001)-Wert auch nur annähernd mit den gefundenen übereinstimmen: z.B. dürfte der hier besonders interessierende, als (005) bei diesem Modell indizierbare Reflex, der auf dem Röntgenbild mit starker Intensität erscheint, nach der Berechnung praktisch keine Intensität haben. Ebenso zeigt der (007)-Reflex statt größter Intensität, wie die Rechnung fordert, nur schwache Intensität.
Die Intensitätsbetrachtung für die in Abbildung 1 gezeigte Schichtfolge ergibt dagegen eine weit bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Intensitäten (Tab. 29,B).
Im $PtCl_4$-Graphit wird also auch die gleiche Schichtfolge vorliegen, wie sie bei allen anderen 3. Stufen der Metallchlorid-Graphitverbindungen gefunden wurde. Die beiden Reflexe sind deshalb als (104)- und (204)-Interferenzen des $PtCl_4$-Gitters zu indizieren.

4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 Die Ausgangssubstanzen

4.1.1 Graphit

Als Ausgangssubstanz diente grobkristalliner Flockengraphit S4o, 1ooC, der Firma Kropfmühl, Edelgraphitgesellschaft Godesberg/Rhein.
Der Graphit wurde gemahlen und für die Umsetzungen die Siebfraktion 3.6oo - 1o.ooo Maschen/cm^2 entsprechend einem Teilchendurchmesser von 6o - 1oo μ verwendet.
Die Graphitfraktion wurde mehrmals mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, bis das Filtrat eisenfrei war. Zur Entfernung von SiO_2 und Silikaten wurde der Graphit mit 4o %iger Flußsäure abgeraucht und anschließend mit Wasser ausgewaschen. Zur Feinreinigung wurde der Graphit noch im Chlorstrom auf 1ooo°C 8 Stunden erhitzt, nach dem Abkühlen chloridfrei gewaschen und dann bei 12o°C getrocknet.
Zur Ermittlung des Aschegehaltes des Graphits wurden einige Proben im Simon-Müller-Ofen bei 1ooo°C verglüht. Im Durchschnitt blieb der Aschegehalt unter o,o5 % der Einwaage.

4.1.2 Metallhalogenide

$H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ (4o % Platin) wurde von der Firma Degussa, Hanau, bezogen.
$PtCl_4$ wurde aus $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ durch thermische Zersetzung im Chlorstrom dargestellt. Dazu wurde die in einem Korundschiffchen eingefüllte Hexachloroplatinsäure in ein schwer schmelzbares Glasrohr gebracht und dann in einem durch konzentrierte Schwefelsäure und P_2O_5 getrockneten Chlorstrom im Verlauf von 4 Stunden auf maximal 3oo°C erhitzt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur belassen.

$TiCl_4$ stammte von der Firma Riedel-De Haën.

$ThCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und UCl_5 wurden nach HECHT[38] durch Erhitzen von ThO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5 und UO_3 mit dem 3-fachen Überschuß an $SOCl_2$ (maximal 12 ml $SOCl_2$) im zugeschmolzenen Bombenrohr aus Pyrexglas - 45 cm Länge, 2 cm Durchmesser, o,25 cm Wandstärke - dargestellt. Die Reaktionszeit und -temperatur waren dabei folgende:

$ThCl_4$: 6o Stunden, 3oo°C ; $NbCl_5$: 8 Stunden, 2oo°C
$TaCl_5$: 12 Stunden, 25o°C ; UCl_5 : 6 Stunden, 18o°C

Nach beendeter Reaktion wurde das Bombenrohr auf -1o°C abgekühlt und geöffnet. Für die Umsetzungen in $SOCl_2$ als Lösungsmittel wurden dann die so erhaltenen Lösungen mit Graphit zur Reaktion gebracht. Lediglich $ThCl_4$ wurde für die direkte Umsetzung mit Graphit durch Abdestillieren des überschüssigen $SOCl_2$ im Vakuum isoliert.
Die verwendeten Oxide wurden folgendermaßen hergestellt:
ThO_2 wurde aus einer Lösung von Thoriumnitrat (p.a., Merck) durch Fällen mit Ammoniak und anschließendem 8-stündigen Erhitzen auf 45o°C erhalten. Nb_2O_5 und Ta_2O_5 (beide mind. 99,9 %, Schuchardt) wurden zunächst, da sie hochgeglüht und deshalb inaktiv sind, mit $KHSO_4$ aufgeschlossen. Aus der Lösung wurden mit Ammoniak die Oxidhydrate ausgefällt und dann 12 Stunden bei maximal 4oo°C entwässert.
UO_3 wurde aus $(NH_4)_2U_2O_7$ durch 24-stündiges Erhitzen im O_2-Strom auf 45o°C dargestellt. Das dazu verwendete $(NH_4)_2U_2O_7$ wurde aus einer Lösung von Uranylnitrat (p.a., Merck) durch Fällen mit Ammoniak in der Siedehitze erhalten.

$SbCl_3$ und $AlCl_3$, beide p.a., waren Handelspräparate (Riedel-De Haën bzw. Merck).

$FeCl_3$ wurde durch Überleiten eines trockenen Chlorstromes über etwa o,2 mm starken Fe-Draht, der sich in einem Jenaer Glasrohr befand, erhalten. Nach beendeter Reaktion wurde das Präparat nochmals im Cl_2-Strom bei 3oo°C umsublimiert.

$MoOCl_4$ wurde nach der Vorschrift von COLTON[51] aus MoO_3 (p.a., Merck) und gereinigtem überschüssigen Thionylchlorid (2 g MoO_3 auf 2o ml $SOCl_2$) durch 2-stündiges Kochen am Rückfluß und anschließendem Verdampfen des Thionylchlorids im Vakuum dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch Sublimation im Ölvakuum bei 5o°C.

$WOCl_4$ konnte durch 12-stündiges Erhitzen von WO_3 (p.a., Merck) mit einer Lösung von Cl_2 in trockenem CCl_4 (2 g WO_3 auf 1o ml CCl_4) im Bombenrohr auf 22o°C dargestellt werden. Nach Öffnen bei -1o°C wurde das auskristallisierte $WOCl_4$ mit trockenem CCl_4 gewaschen und bei 1oo°C unter Feuchtigkeitsausschluß das anhaftende CCl_4 entfernt.

$VOCl_3$ wurde aus V_2O_5 und der äquivalenten Menge an gereinigtem $SOCl_2$ (2o g V_2O_5, 24 ml $SOCl_2$) durch 8-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und anschließender Destillation rein dargestellt; $Kp_{760} = 127°C$.
V_2O_5 wurde durch 12-stündiges Glühen von NH_4VO_3 (p.a., Riedel-De Haën) bei 55o°C in einem feuchten Sauerstoffstrom erhalten.

$FeBr_2$ wurde aus Eisencarbonat (Riedel-De Haën) und überschüssiger Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen zur Trockne erhalten.

$HgBr_2$ und CdJ_2 waren p.a.-Präparate von der Firma Merck.

SbF_3 wurde durch Lösen von Sb_2O_3 (p.a., Merck) in überschüssiger 4o %iger Flußsäure und anschließendem Eindampfen zur Trockne dargestellt. Die letzten Reste von H_2O wurden durch Überleiten von gasförmigem HF bei 2oo°C entfernt.

SbF_3Cl_2 wurde nach der Methode von KOLDITZ[36] erhalten.
In ein Bombenrohr mit SbF_3 wurde bei -7o°C Chlor im 4-fachen Überschuß (9 g SbF_3, etwa 1o ml Chlor) unter H_2O-Ausschluß kondensiert. Danach wurde das Bombenrohr zugeschmolzen und für 8 Stunden auf 8o°C erhitzt. Nach Öffnen bei -7o°C und Abdampfen des überschüssigen Chlors bei Zimmertemperatur (zunächst unter Normaldruck, dann für 3 Stunden im Ölvakuum) wurde das SbF_3Cl_2 in reinen weißen Kristallen erhalten. Die Reinheitsprüfung erfolgte durch Analyse. Dazu wurden etwa 5oo mg des Präparates in 1 n KOH im verschlossenen Kolben hydrolysiert,

und die Lösung auf 5oo ml aufgefüllt. Chlorid wurde nach Ansäuern mit H_2SO_4 potentiometrisch, Fluorid nach Sättigen der Lösung mit H_2S als CaF_2, und Antimon im Filtrat der Fluoridbestimmung nach Ansäuern mit HCl und Einleiten von H_2S als Sb_2S_3 bestimmt.

Sb	ber. :	48,44 %	gef. :	48,91 %
F		22,83 %		22,91 %
Cl		28,4o %		28,36 %

4.1.3 Lösungsmittel

$SOCl_2$ wurde, da das im Handel befindliche Präparat durch Zersetzungsprodukte verunreinigt ist, 12 Stunden über Leinöl am Rückfluß gekocht und anschließend durch 2-malige Destillation über eine Kolonne als farblose Flüssigkeit erhalten; $Kp_{760} = 75,8^{\circ}C$.

SO_2Cl_2 wurde ebenfalls durch Destillation über eine Kolonne gereinigt; $Kp_{760} = 69,5^{\circ}C$.

CCl_4 wurde zur Trocknung über P_2O_5 am Rückfluß gekocht und anschließend über eine Kolonne destilliert; $Kp_{760} = 76,7^{\circ}C$.

$SOBr_2$ konnte durch 12-stündiges Einleiten von sorgfältig getrocknetem HBr in reines $SOCl_2$ unter Eiskühlung dargestellt werden. Nach beendeter Umsetzung wurde zur Reinigung zweimal im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert; $Kp_{20} = 48^{\circ}C$.

$SeOCl_2$ wurde folgendermaßen dargestellt: In einen Rundkolben mit 5o g SeO_2 wurde solange getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich alles SeO_2 unter Bildung von $SeO_2 \cdot 2\,HCl$ gelöst hatte.
Zur Dehydratisierung wurden etwa 1o ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und 1o Minuten unter Schütteln auf 5o°C erwärmt. Hierbei setzte sich teilweise dehydratisiertes $SeO_2 \cdot 2\,HCl$ als untere Schicht ab, die mit einem Scheidetrichter abgetrennt wurde. Dreimaliges Wiederholen dieser Prozedur vervollständigte die Entwässerung.

Das so erhaltene kirschrote Reaktionsprodukt wurde nun so lange chloriert, bis seine Farbe nach strohgelb umschlug. (Hierbei ging vorhandenes $SeCl_2$ in $SeCl_4$ über, das sich mit SeO_2 zu $SeOCl_2$ umsetzte). Anschließend wurde das Präparat unter Ausschluß von Feuchtigkeit zweimal im Wasserstrahlvakuum destilliert; Kp_{11} = 65-66°C.

PCl_3, $POCl_3$ und C_6H_5COCl waren Handelspräparate.

4.2 Die Umsetzungen und Analysen

4.2.1 Umsetzung von $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ mit Graphit

Graphit und Hexachloroplatinsäure wurden im Gewichtsverhältnis 1 : 2 (1 - 3 g Graphit; 2 - 6 g $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$) in einer Reibschale rasch vermischt und in ein Korundschiffchen gegeben. Das mit der Mischung gefüllte Schiffchen wurde dann in ein Reaktionsrohr aus Jenaer Glas geschoben, das sich in einem Röhrenofen aus Pyrexglas befand. Bei langsam steigender Temperatur wurde die Mischung nun in einem durch konzentrierte Schwefelsäure und P_2O_5 getrockneten Chlorstrom (2 Blasen/sec) während zwei Stunden auf 150°C erhitzt, wobei HCl und H_2O entwichen. Ein Präparat (4) wurde bei dieser Temperatur noch weitere 3 Stunden in einer Chloratmosphäre gehalten, die anderen wurden unter langsamer Temperatursteigerung bis auf 210 - 230°C erhitzt und mehrere Tage bei dieser Temperatur belassen und zwar:

Präparat 1 : 4 Tage, 220 - 230°C ; Präparat 3 : 7 Tage, 210-220°C
Präparat 2 : 4 Tage, 210 - 220°C

Nach beendeter Umsetzung wurde das überschüssige Platin(IV)-chlorid aus dem Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure unter Rühren herausgelöst. Anschließend wurde das Graphitpräparat chloridfrei gewaschen und eine halbe Stunde bei 110°C im Trokkenschrank getrocknet.

4.2.1.1 Analyse von $PtCl_4$-Graphit

Die Analyse wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt. Abbildung 6 zeigt die dazu verwendete Apparatur.

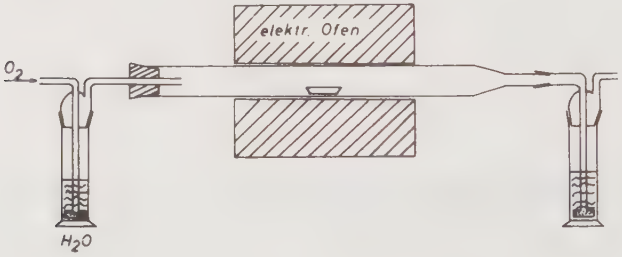

Abb. 6: Apparatur zur thermischen Zersetzung von Graphitverbindungen im feuchten Sauerstoffstrom

o,2 bis o,8 g der Graphitverbindung wurden in einem Korundschiffchen genau eingewogen. Dieses wurde in das Reaktionsrohr bis in die Mitte des elektrischen Rohrofens geschoben,und ein mit Wasserdampf beladener Sauerstoffstrom übergeleitet. Im Verlauf von 5 Stunden wurde nun die Temperatur auf 5oo°C gesteigert. Ein schnelles Erhitzen mußte vermieden werden, da sich die Verbindung sonst zu stark aufgebläht hätte und aus dem Schiffchen herausgequollen wäre, was die gravimetrische Bestimmung des zurückbleibenden Platins verfälscht hätte. Ab 5oo°C wurde dann rascher auf etwa 1ooo°C erhitzt und das Schiffchen 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen.
Der Sauerstoffstrom drückte die flüchtigen Reaktionsprodukte HCl und Chlor in das Absorptionsgefäß (Frittenwaschflasche), das mit etwa 4o ml 2 n NaOH gefüllt war, die etwas Natriumsulfit zur Reduktion des Hypochlorits enthielt.
Das Korundschiffchen wurde nach dem Abkühlen im trockenen N_2-Strom ausgewogen und somit der Platin-Gehalt ermittelt.

Das Reaktionsrohr wurde gründlich ausgespült - es hatte sich im Rohr zwischen Ofen und Vorlage stets etwas Kondenswasser, das HCl gelöst enthielt, angesammelt - und die Lösung zur Absorptionsflüssigkeit gegeben. In dieser Flüssigkeit wurde nach Ansäuern mit Schwefelsäure Chlorid durch potentiometrische Titration mit n/1o $AgNO_3$-Lösung bestimmt.
Der C-Gehalt der Verbindungen wurde aus der Einwaage nach Abzug des Pt- und Cl-Gehaltes berechnet.

Tabelle 3o bringt die Analysenergebnisse.

Tabelle 3o

Analysenergebnisse der aus Graphit und $H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ bei 15o -23o°C dargestellten Präparate

Präp. Nr.	Einw.	Ausw. Pt		Verbr.[x] n/1o Ag^+	gef. Cl		Zusammensetzung (Mittelwert)
	[mg]	[mg]	%	[ml]	[mg]	%	
	89o,6	2o4,3	22,94	17,45	154,7	17,37	22,9%Pt; 17,8%Cl;59,3%C(
1	847,4	194,6	22,96	17,o2	15o,9	17,81	
	24o,1	55,o	22,91	4,95	43,9	18,28	$C_{42}PtCl_{4,2_8}$
	85o,1	181,6	21,36	16,28	144,3	16,97	21,5%Pt;17,4%Cl;61,1%C(R
2	575,4	124,4	21,62	11,52	1o2,1	17,74	
	41o,o	88,8	21,66	8,1o	71,8	17,51	$C_{46}PtCl_{4,4_5}$
3	447,o	9o,3	2o,2o	8,36	74,1	16,58	2o,2%Pt;16,6%Cl;63,2%C(R
							$C_{51}PtCl_{4,5_2}$
4	5oo,6	99,o	19,78	11,44	1o1,4	2o,26	19,8%Pt;2o,3%Cl;59,9%C(R
							$C_{49}PtCl_{5,6_4}$

x) Der Verbrauch an n/1o $AgNO_3$ bezieht sich auf 2/5 der Lösung.

4.2.2 Reduktion des $PtCl_4$-Graphits mit einer Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak

Die Versuche wurden in einer geschlossenen, evakuierbaren Apparatur durchgeführt, wie sie üblicherweise beim Arbeiten mit flüssigem Ammoniak verwendet wird[33].
In ein Vorratsgefäß wurde NH_3 zur Reinigung auf Natrium kondensiert und in ein Reaktionsgefäß 1,6 g $PtCl_4$-Graphit (Präparat 1) sowie ein Magnetrührer gegeben. In ein weiteres Gefäß wurden 360 mg von Oxidkrusten befreites Kalium gegeben; das entspricht der 1,2-fachen Menge an Kalium, die stöchiometrisch notwendig ist, um das gesamte Platin(IV)-chlorid in der Einlagerungsverbindung zu Platin zu reduzieren.
Für die Umsetzung wurde Ammoniak aus dem Vorratsgefäß auf die $PtCl_4$-Graphitverbindung durch Kühlen des Reaktionsgefäßes umkondensiert, und auf gleiche Weise eine blaue Lösung von Kalium in Ammoniak dargestellt. Die Kaliumlösung wurde nun sehr langsam der mit dem Magnetrührer stark durchgerührten Suspension von $PtCl_4$-Graphit in flüssigem NH_3 zugesetzt, wobei die blaue Lösung sofort entfärbt wurde.
Nach der Umsetzung wurde die Probe viermal mit flüssigem Ammoniak gewaschen, um beigemengtes Kaliumchlorid und eventuell gebildetes Kaliumamid herauszulösen. Über Nacht wurde dann das restliche Ammoniak abgedampft. Danach wurde das Reaktionsprodukt zum Teil in Ampullen abgefüllt und abgeschmolzen, und zum Teil mit destilliertem Wasser ausgewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

4.2.2.1 Analyse des Reduktionsproduktes

Die Analyse beschränkte sich auf das mit Wasser ausgewaschene Präparat, da sich dieses nur durch einen etwas geringeren NH_3-Gehalt von dem nicht mit H_2O behandelten Präparat unterschied (s. S. 23).
Die Platin- und Chloridbestimmung wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt.

Die Zersetzungstemperatur wurde aber hier bis auf 1100°C gesteigert, um die bei der Zersetzung entstehenden Kaliumverbindungen möglichst vollständig zu entfernen. Nach beendeter Pyrohydrolyse wurde das im Schiffchen zurückbleibende Platin noch gründlich mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, um auch letzte Reste an Kaliumverbindungen aus dem Platin herauszulösen. Danach wurde das Schiffchen mit dem Platin noch einmal bei 1000°C geglüht.

Zur Kaliumbestimmung wurden etwa 120 mg des Reduktionsproduktes in einem Portellantiegel eingewogen, langsam im Simon-Müller-Ofen auf 800°C erhitzt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur geglüht, wobei der Graphit vollständig verbrannte. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand mehrmals mit verdünnter HCl ausgelaugt und die vereinigten Lösungen flammenphotometrisch untersucht.

Zur Ammoniak-Bestimmung wurde eine weitere Probe mit Chromschwefelsäure zersetzt und über Nacht stehen gelassen. Hierbei wird der Graphit unter Bildung einer 1. Stufe Graphithydrogensulfat so weit aufgeschlossen, daß durch anschliessende Wasserdampfdestillation der stark alkalisch gemachten Aufschlußlösung das gesamte Ammoniak ausgetrieben werden konnte. Das Ammoniak wurde in n/10 H_2SO_4 aufgefangen und der Überschuß mit n/10 NaOH zurücktitriert.

Analysenergebnis

Pt- und Cl-Bestimmung:		
Einwaage	: 214,9 mg	227,6 mg
Auswaage Pt	: 43,6 mg = 20,29 %	47,6 mg = 20,91 %
Verbr. n/10 $AgNH_3$:	8,63 ml	9,22 ml
gefunden Cl	: 30,6 mg = 14,24 %	32,7 mg = 14,37 %
K-Bestimmung:		
Einwaage	: 127,3 mg	114,3 mg
gefunden K	: 16,5 mg = 12,96 %	14,7 mg = 12,86 %

NH_3-Bestimmung:

Einwaage	:	287,9 mg
Verbr. n/1o H_2SO_4	:	8,6o ml
gefunden NH_3	:	14,65 mg = 5,o9 %

Zusammensetzung (Mittelwert):

2o,6 % Pt
12,9 % K
14,3 % Cl
5,1 % NH_3
47,1 % C (Rest zu 1oo %)

$$C_{37,1\ Gr} + o,83\ Pt + o,17\ PtCl_4 + 3,1\ KCl + 2,8\ NH_3$$

4.2.3 Umsetzung von SbF_3 und SbF_3Cl_2 mit Graphit

Die Umsetzungen von SbF_3 und SbF_3Cl_2 mit Graphit wurden wie die Umsetzung von H_2PtCl_6 mit Graphit in einem Röhrenofen aus Pyrexglas durchgeführt.

1) SbF_3/Graphit: o,8 bis 4 g SbF_3 wurden mit 1 g Graphit innig vermischt, in ein Korundschiffchen gegeben und zunächst im trockenen Stickstoffstrom bei 2oo°C eine Stunde ausgeheizt, um Feuchtigkeitsreste zu entfernen. Nach dem Abkühlen wurde ein langsamer trockener Chlorstrom über die Mischung geleitet, und die Temperatur im Verlauf von 3 Stunden auf 9o°C gesteigert. Nach weiteren 12 Stunden bei dieser Temperatur war dann die Reaktion beendet. Um beigemengte, nicht eingelagerte Antimonhalogenide zu entfernen, wurde noch anschließend an die Umsetzung in Chloratmosphäre während 12 Stunden bei 9o°C ein trockener Stickstoffstrom durch das Reaktionsrohr geleitet.

2) SbF_3Cl_2/Graphit: o,9 bis 4 g frisch dargestelltes SbF_3Cl_2 wurden rasch in ein Schiffchen gegeben, mit 1 g Graphit überdeckt und im langsamen Stickstoffstrom 24 Stunden auf 9o°C erhitzt, wobei das überschüssige Antimonfluoridchlorid an das Ende des Reaktionsrohres absublimierte.

Nach beendeter Umsetzung wurde das Schiffchen mit dem nach 1) bzw. 2) erhaltenen Antimonfluoridchlorid-Graphitpräparat aus dem Reaktionsofen herausgezogen und die Graphitverbindung unter strömendem Stickstoff rasch in kleine, ausgeheizte Schliffkölbchen abgefüllt.

4.2.3.1 Analyse von Antimonfluoridchlorid-Graphit

Zur Analyse wurden die Antimonfluoridchlorid-Graphitpräparate durch eine KOH/KNO_3-Schmelze oxidierend aufgeschlossen. Die gewogene Analysenprobe (350 bis 900 mg) wurde rasch in einen Korundtiegel gegeben und mit etwa der 10-fachen Menge eines aus gleichen Teilen bestehenden Gemisches von gepulverten KOH und KNO_3 überschichtet. Im Simon-Müller-Ofen wurde nun der mit einer Korundplatte bedeckte Tiegel bei sehr langsam steigender Temperatur während 12 Stunden auf 530°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Unter diesen Bedingungen wurde der Graphit vollständig oxidiert und ein klarer Schmelzfluß erhalten. Nach dem Erkalten wurde der Schmelzkuchen in warmem Wasser aufgelöst und die Lösung auf 1 l aufgefüllt.
In einem Teil der Lösung wurde Chlorid nach Ansäuern mit Schwefelsäure potentiometrisch mit n/20 $AgNO_3$ bestimmt.

Zur Fluorid-Bestimmung wurde ein anderer Teil der alkalischen Lösung mit H_2S gesättigt, in der Hitze mit überschüssiger $CaCl_2$-Lösung das Fluorid als CaF_2 und auch das in der Lösung vorhandene Carbonat als $CaCO_3$ ausgefällt und über Nacht im verschlossenen Gefäß stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig warmem Wasser gewaschen und das Filter in einem Platintiegel naß verbrannt und schließlich gelinde verglüht. Das mitgefällte $CaCO_3$ wurde dann aus dem Niederschlag mit einigen ml verdünnter Essigsäure herausgelöst und die überschüssige Essigsäure auf dem Wasserbad entfernt. Anschließend wurde das Calciumacetat mit Wasser extrahiert, der Niederschlag abfiltriert und gewaschen. Das Filter wurde dann wiederum in einem gewogenen

Platintiegel verbrannt und bei 500 - 600°C geglüht. Antimon wurde im Filtrat der CaF_2-Füllung als Sb_2S_3 bestimmt. Dazu wurde durch Ansäuern mit Salzsäure in der Siedehitze Sb_2S_3 gefällt und danach solange H_2S eingeleitet, bis sich das zuerst fein verteilte Sulfid zusammengeballt hatte. Nach Abkühlen im H_2S-Strom wurde der Niederschlag durch einen Glasfiltertrichter (G 4) filtriert und mit einigen ml 0,1 n Essigsäure, die mit H_2S gesättigt war, sowie mit heißem Wasser gewaschen. Zur Trocknung und zur Entfernung von dem Niederschlag beigemengtem Schwefel wurde der Tiegel in einen Rundkolben gestellt, die Luft mit CO_2 verdrängt und im Wasserstrahlvakuum für 2 Stunden auf 250°C erhitzt.

In Tabelle 31 sind die Analysenergebnisse der Antimonfluorid-chlorid-Graphitverbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 31

Analysenergebnisse der Antimonfluoridchlorid-Graphitverbindungen

Präparat 1 - 5 : aus SbF_3 und Graphit in einer Chloratmosphäre bei 9o°C dargestellt
Präparat 8,9,11: aus SbF_3Cl_2 und Graphit in einer Stickstoffatmosphäre bei 9o°C dargestellt

Präp. Nr.	Einw. [mg]	Verbr.[x] n/2o Ag^+ [ml]	gef. Cl [mg]	gef. Cl %	Ausw.[x] CaF_2 [mg]	gef. F [mg]	gef. F %	Ausw.[x] Sb_2S_3 [mg]	gef. Sb [mg]	gef. Sb %	Zusammensetzung
1	[illegible]	[illegible]	76,4	14,3	24,8	6o,3	11,3	37,3	133,7	25,1	$C_{19,9}SbF_{2,9}Cl_{2,o}$
2	6o2,9	17,4o	154,2	19,2	48,1	117,o	14,6	71,7	257,o	32,o	$C_{1o,8}SbF_{2,9}Cl_{2,1}$
3	9o4,7	17,6o	156,o	17,3	57,3	139,4	15,4	82,6	296,o	32,7	$C_{1o,7}SbF_{3,o}Cl_{1,8}$
4	4o3,9	5,25	46,5	11,5	29,9	72,8	18,o	42,o	15o,5	37,2	$C_{9,1}SbF_{3,1}Cl_{1,1}$
5	6o9,3	5,66	5o,2	8,2	51,o	124,1	2o,4	65,4	234,4	38,5	$C_{8,7}SbF_{3,4}Cl_{o,7}$
8	758,2	8,4o	74,5	9,8	3o,o	73,o	9,6	42,6	152,7	2o,2	$C_{3o,4}SbF_{3,1}Cl_{1,7}$
9	7[illegible]4,7	4,3o	38,1	1o,5	28,o	68,1	18,7	37,1	133,o	36,5	$C_{9,6}SbF_{3,3}Cl_{1,o}$
11	683,8	7,9o	7o,o	1o,2	55,5	135,o	19,8	72,5	259,8	38,o	$C_{8,5}SbF_{3,3}Cl_{o,9}$

x) Der Verbrauch an n/2o $AgNC_2$, sowie die Auswaagen an CaF_2 bzw. Sb_2S_3 beziehen sich auf 1/5 der Lösung.

4.2.4 Die Umsetzungen in $SOCl_2$ als Lösungsmittel

Die Umsetzungen von Graphit mit Lösungen von Metallhalogeniden in Thionylchlorid wurden wie folgt durchgeführt:

Graphit/UCl_5 : Zur Darstellung der Graphitverbindungen mit Uranpentachlorid wurde entweder eine konzentrierte Lösung von UCl_5 in $SOCl_2$ oder UO_3 und $SOCl_2$ mit Graphit im Rundkolben 3 Tage am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt (5 bis 1o g UCl_5/ 15 bis 2o ml $SOCl_2$ und 1 bis 1,5 g Graphit bzw. 6 g UO_3/ 25 ml $SOCl_2$ und 3 g Graphit). Ein Präparat wurde auch bei Zimmertemperatur durch vierwöchiges Einwirken einer konzentrierten UCl_5-Lösung auf Graphit im verschlossenen Rundkolben dargestellt.
Nach beendeter Reaktion wurde die überstehende Lösung abdekantiert und die Graphitverbindungen für kurze Zeit im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Anschließend wurden die Präparate von überschussigem Uranpentachlorid durch Auswaschen mit verdünnter HNO_3 befreit, nitratfrei gewaschen und dann im Exsikkator über P_2O_5 12 Stunden getrocknet.

Graphit/$AlCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und $MoOCl_4$: Konzentrierte Lösungen von $AlCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und $MoOCl_4$ in $SOCl_2$ wurden mit Graphit unter Feuchtigkeitsausschluß 6 bis 12 Stunden am Rückfluß erhitzt (etwa 5 - 1o g Halogenid/ 2o ml $SOCl_2$ und 2 - 3 g Graphit).
Nach beendeter Umsetzung wurde die überstehende Lösung abdekantiert und die Graphitverbindungen mit wenig Thionylchlorid ausgewaschen. Die letzten Reste von beigemengtem Metallhalogenid sowie noch anhaftendes Thionylchlorid wurden dann durch 1-stündiges Erhitzen im Ölvakuum entfernt ($AlCl_3$-Graphit: 125°C ; $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphit: 5o°C ; $MoOCl_4$-Graphit: 35°C).
Um die Präparate unter Feuchtigkeitsausschluß abzufüllen, wurde die in Abbildung 7 skizzierte Apparatur verwendet. Die Apparatur wurde evakuiert und nach dem Ausheizen im Vakuum Stickstoff eingeleitet. Unter strömendem Stickstoff wurde nun der das Präparat enthaltene Rundkolben mittels

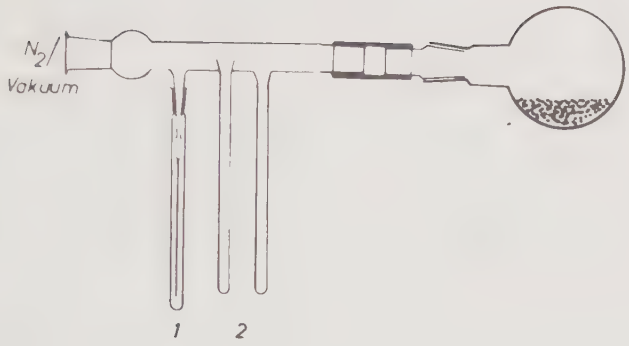

Abb. 7: Apparatur zum Abfüllen von Graphitverbindungen unter Feuchtigkeitsausschluß

eines Kernschliffes und eines PVC-Schlauches mit der Abfüllapparatur verbunden. Anschließend wurde das Präparat unter Klopfen und Neigen der Apparatur in das Markröhrchen (1) für die Röntgenaufnahme und in die Proberöhrchen (2) für die Analysen überführt und unter Stickstoff abgeschmolzen.

Graphit/$H_2PtCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$: Etwa 3 g Hexachloroplatinsäure und 1,5 g Graphit wurden mit 25 ml $SOCl_2$ zwei Tage am Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die überstehende Lösung abdekantiert und anhaftendes Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum entfernt. Anschließend wurde überschüssige Platinverbindung mit verdünnter Salzsäure herausgelöst, chloridfrei gewaschen und dann das Präparat im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

4.2.4.1 Analyse von UCl_5-Graphit

Die Analysenprobe wurde im feuchten Sauerstoffstrom bei maximal 800°C verbrannt und das zurückbleibende Oxid U_3O_8 bei dieser Temperatur noch eine Stunde in trockener Sauerstoffatmosphäre gehalten.
Da die Graphitverbindungen mit Uranpentachlorid auch noch $SOCl_2$ enthalten, das bei dieser Analysenmethode in Form von SO_2 und HCl ausgetrieben wird, wurde in der mit Natronlauge gefüllten Vorlage nicht nur Chlorid potentiometrisch, sondern auch Sulfit als $BaSO_4$ bestimmt. Aus der gefundenen Menge an $BaSO_4$ wurde dann der $SOCl_2$-Gehalt berechnet.
Das Sulfit in der alkalischen Lösung wurde mit 3o %igen Wasserstoffperoxid zum Sulfat oxidiert. Das überschüssige H_2O_2 wurde dann durch kurzes Aufkochen zersetzt und anschließend das Sulfat nach Ansäuern mit Salzsäure durch Zugabe von 1o %iger $BaCl_2$-Lösung als $BaSO_4$ ausgefällt. Danach wurde der Niederschlag durch einen gewogenen Porzellanfiltertiegel (A1) filtriert, mit wenig warmen Wasser gewaschen und 1/4 Stunde bei 800°C geglüht.

Tabelle 32 bringt die Analysenergebnisse der UCl_5-Graphitverbindungen.

Tabelle 32

Analysenergebnisse der Uranpentachlorid-Graphitverbindungen

räp. r.	Einw.	Ausw. U_3O_8	gef. U	Verbr.[x] n/lo Ag^+	gef. Ges.Cl	Ausw.[x] $BaSO_4$	ber. $SOCl_2$		ber. Cl in $SOCl_2$	Ges.Cl abzügl. Cl in $SOCl_2$		Zusammensetzung
	[mg]	[mg]	%	[ml]	[mg]	[mg]	[mg]	%	[mg]	[mg]	%	
1	670,1	213,2	27,0	15,66	135,8	6,1	7,8	1,2	4,6	134,2	20,0	$C_{38}UCl_{4,98}(SOCl_2)_{0,1}$
2	715,9	223,7	27,7	17,40	154,2	11,6	14,8	2,1	8,8	145,4	20,3	$C_{36}UCl_{4,93}(SOCl_2)_{0,15}$
3	962,7	401,4	35,4	29,70	263,2	19,7	25,1	2,6	14,9	248,3	25,8	$C_{20}UCl_{4,90}(SOCl_2)_{0,15}$
4	412,5	155,9	32,6	14,35	127,2	36,7	41,7	10,1	24,8	102,4	24,8	$C_{20}UCl_{5,10}(SOCl_2)_{0,6}$
4a	872,3	369,9	36,0	28,40	251,7	19,4	24,7	2,8	14,7	237,0	27,2	$C_{19}UCl_{5,07}(SOCl_2)_{0,15}$

x) Der Verbrauch an n/lo $AgNO_3$, sowie die Auswaage an $BaSO_4$ beziehen sich auf 2/5 der Lösung.

4.2.4.2 Analyse von $AlCl_3$-Graphit

Die angeritzte und gewogene Ampulle mit $AlCl_3$-Graphit wurde aufgebrochen und der Inhalt durch 3-stündiges Erwärmen in 1 n Natronlauge zersetzt. Danach wurde vom Graphitrückstand abfiltriert und in einem Teil des Filtrats Chlorid nach Ansäuern mit Schwefelsäure potentiometrisch mit n/1o $AgNO_3$-Lösung bestimmt. Ein anderer Teil des Filtrats wurde mit Essigsäure angesäuert, mit Ammoniumacetat abgepuffert und bei 7o°C das Aluminium mit 8-Hydroxychinolin als Oxinat gefällt. Nach einer Stunde wurde der Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel (G4) abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und 1 - 2 Stunden bei 12o°C getrocknet.
Die Bestimmung der im Graphitrückstand zurückgehaltenen Bestandteile von $AlCl_3$ wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt. Das bei einer Zersetzungstemperatur von 1ooo°C im feuchten Sauerstoffstrom entstandene Al_2O_3 wurde dann noch im trockenen Sauerstoff bei 1ooo°C geglüht.
Die in dem Präparat enthaltene Menge an $SOCl_2$ wurde für die Zusammensetzung der Verbindung nicht berücksichtigt, da sie lediglich o,25 % betrug (ermittelt über eine Sulfatbestimmung).

Analysenergebnis vom $AlCl_3$-Graphit

Einwaage : 751,2 mg
Auswaage Graphitrückstand: 52o,4 mg

Analyse des Filtrates: (untersucht 1/5 der Lösung)		Analyse des Rückstandes:	
Al-Bestimmung:		Al-Bestimmung:	
Auswaage Al-oxinat	: 147,9 mg	Auswaage Al_2O_3	: 24,9 mg
gefunden Al	: 43,4 mg	gefunden Al	: 13,2 mg
Cl-Bestimmung:		Cl-Bestimmung: (untersucht 2/5 der Lösung)	
Verbrauch n/1o $AgNO_3$:	1o,74 ml	Verbrauch n/1o $AgNO_3$:	5,69 m
gefunden Cl	: 19o,4 mg	gefunden Cl	: 5o,4 m

Summe Al	: 56,6 mg	= 7,5 %
Summe Cl	: 24o,8 mg	= 32,1 %
(Rest zu 1oo %) C	:	6o,4 %

Zusammensetzung: $C_{18}AlCl_{3,2_4}$

4.2.4.3 Analyse von $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphit

Die Analyse von $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphit wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt.
Nach Öffnen der gewogenen Ampulle wurde die Graphitverbindung rasch in ein Korundschiffchen gegeben, das Schiffchen sofort in die Zersetzungsapparatur geschoben und die Temperatur langsam bis auf 1ooo°C gesteigert. Das entstandene Oxid wurde noch bei 1ooo°C im trockenen Sauerstoffstrom geglüht.
Der $SOCl_2$-Gehalt der Präparate (berechnet über eine Sulfatbestimmung) lag bei o,3 % und wurde deshalb vernachlässigt.

Analysenergebnis von $NbCl_5$- und $TaCl_5$-Graphit

	$NbCl_5$-Graphit	$TaCl_5$-Graphit
Einwaage	: 976,5 mg	637,5 mg
Me-Bestimmung:		
Auswaage Me_2O_5	: 166,5 mg	169,o mg
gefunden Me	: 116,4 mg = 11,9 %	138,4 mg = 21,7 %
Cl-Bestimmung: (untersucht 1/5 der Lösung)		
Verbr. n/1o $AgNO_3$	: 12,79 ml	7,85 ml
gefunden Cl	: 226,7 mg = 23,2 %	139,2 mg = 21,8 %
(Rest zu 1oo %) C	: 64,9 %	56,5 %
Zusammensetzung	: $C_{42}NbCl_{5,1_o}$	$C_{39}TaCl_{5,1_3}$

4.2.4.4 Analyse von $MoOCl_4$-Graphit

Zur Analyse wurde $MoOCl_4$-Graphit mit Natronlauge in der Wärme zersetzt und im Filtrat Chlorid potentiometrisch und Molybdän als Oxinat bestimmt. Die Bestimmung der im Graphitrückstand zurückgehaltenen Restanteile an $MoOCl_4$ wurde nicht durchgeführt, da die Pyrohydrolysenmethode wegen der Flüchtigkeit des dabei entstehenden MoO_3 nicht möglich war. Der Gesamtgehalt an $MoOCl_4$ wurde hier aus der Gewichtszunahme des eingesetzten Graphits abgeschätzt.
Der über eine Sulfatbestimmung berechnete Gehalt an $SOCl_2$ ergab sich zu o,2 %, und wurde daher für die Zusammensetzung des Präparates nicht berücksichtigt.

Analysenergebnis von $MoOCl_4$-Graphit

Einwaage	:	91o,9 mg
Auswaage Graphitrückstand	:	682,o mg

Analyse des Filtrats
(untersucht 1/5 der Lösung)

Mo-Bestimmung:

Auswaage Mo-oxinat	:	74,o mg
gefunden Mo	:	85,3 mg = 9,4 %

Cl-Bestimmung:

Verbr. n/1o $AgNO_3$	:	7,31 ml
gefunden Cl	:	129,6 mg = 14,2 %
Verhältnis Cl:Mo	:	$4,1_1 : 1$

Gesamtgehalt an $MoOCl_4$ (aus Gewichtszunahme): ~ 34 % $MoOCl_{4,1}$
($C_{41}MoOCl_{4,1}$)

4.2.4.5 Analyse von $PtCl_4$-Graphit

Die Analyse wurde nach der Pyrohydrolysenmethode durchgeführt.

Analysenergebnis von $PtCl_4$-Graphit

	Präparat 1	Präparat 2
Einwaage	: 617,2 mg	474,6 mg
Pt-Bestimmung:		
Auswaage Pt	: 135,7 mg = 22,o %	1o3,3 mg = 21,8 %
Cl-Bestimmung: (untersucht 2/5 der Lösung)		
Verbr. n/1o $AgNO_3$	: 12,15 ml	9,5o ml
gefunden Cl	: 1o7,7 mg = 17,4 %	84,2 mg = 17,7 %
SO_2-Bestimmung: (untersucht 2/5 der Lösung)		
Auswaage $BaSO_4$	: 14,9 mg	13,3 mg
gefunden SO_2	: 1o,2 mg = 1,7 %	9,1 mg = 1,9 %
(Rest zu 1oo %) C	: 58,9 %	58,6 %
Zusammensetzung	: $C_{44}PtCl_{4,3_7}(SO_2)_{o,2_3}$	$C_{44}PtCl_{4,4_8}(SO_2)_{o,2_7}$

4.2.5 Die Umsetzungen in SO_2Cl_2 als Lösungsmittel

Graphit/$AlCl_3$: Die Graphitverbindung mit Aluminiumchlorid wurde durch 12-stündiges Erhitzen am Rückfluß von Graphit mit einer mäßig konzentrierten Lösung von $AlCl_3$ in SO_2Cl_2 (etwa 2 g $AlCl_3$/ 2o ml SO_2Cl_2 und o,5 g Graphit) dargestellt. Hierbei durften nicht zu konzentrierte Lösungen von $AlCl_3$ in

SO_2Cl_2 eingesetzt werden, da das Aluminiumchlorid selbst zersetzend auf SO_2Cl_2 einwirkt und bei längerem Erhitzen einen zähflüssigen Brei von $AlCl_3 \cdot SO_2$ und $2AlCl_3 \cdot SO_2$ bildet, sodaß ein Kochen am Rückfluß nicht mehr möglich ist.
Nach der Umsetzung wurde die überstehende Lösung abdekantiert, das Präparat mit wenig SO_2Cl_2 ausgewaschen und dann im Ölvakuum 2 Stunden auf 12o°C erhitzt, um überschüssige Aluminiumverbindung und anhaftendes SO_2Cl_2 zu entfernen. Anschließend wurde das Präparat unter N_2 in Ampullen und Markröhrchen abgefüllt.

Graphit/$FeCl_3$: Zur Darstellung von $FeCl_3$-Graphit aus Sulfurylchlorid wurde eine Suspension - $FeCl_3$ ist nur wenig löslich in SO_2Cl_2 - von etwa 5 g $FeCl_3$ und 2 g Graphit mit 25 ml SO_2Cl_2 zwei Tage am Rückfluß erhitzt. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum getrocknet und das überschüssige $FeCl_3$ mit verdünnter Salzsäure herausgelöst. Anschließend wurde chloridfrei gewaschen und das Präparat im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

4.2.5.1 Analyse von $AlCl_3$-Graphit

Die Analysenmethode entsprach der, wie sie bei der Analyse von $AlCl_3$-Graphit, dargestellt aus Thionylchlorid, beschrieben wurde.

Analysenergebnis von $AlCl_3$-Graphit

Einwaage	: 671,3	mg
Auswaage Graphitrückstand	: 336,6	mg

Analyse des Filtrats (untersucht 1/5 der Lösung)			Analyse des Rückstandes		
Al-Bestimmung:			Al-Bestimmung:		
Auswaage Al-oxinat	: 181,1	mg	Auswaage Al_2O_3	: 15,2	mg
gefunden Al	: 53,2	mg	gefunden Al	: 8,o	mg

Fortsetzung Analysenergebnis von $AlCl_3$-Graphit

Analyse des Filtrats		Analyse des Rückstandes	
Cl-Bestimmung:		Cl-Bestimmung: (untersucht 2/5 der Lösung)	
Verbr. n/1o $AgNO_3$	: 13,23 ml	Verbr. n/1o $AgNO_3$	: 3,7o ml
gefunden Cl	: 234,5 mg	gefunden Cl	: 32,8 mg
SO_2-Bestimmung:		SO_2-Bestimmung: (untersucht 2/5 der Lösung)	
Auswaage $BaSO_4$	: 35,3 mg	Auswaage $BaSO_4$	: 1o,6 mg
gefunden SO_2	: 48,4 mg	gefunden SO_2	: 7,3 mg

Summe Al	: 61,2 mg =	9,1 %
Summe Cl	: 267,3 mg =	39,8 %
Summe SO_2	: 55,7 mg =	8,3 %
(Rest zu 1oo %) C	:	42,8 %

Zusammensetzung : $C_{1o,5}AlCl_{3,3_2}(SO_2)_{o,3_8}$

4.2.5.2 Analyse von $FeCl_3$-Graphit

Der Gehalt an Fe, Cl und SO_2 wurde nach der Pyrohydrolysenmethode bestimmt. Die Zersetzung im feuchten Sauerstoffstrom wurde bei 95o°C durchgeführt und anschließend das Oxid noch im trockenen Sauerstoffstrom für 1 Stunde bei dieser Temperatur geglüht.

Analysenergebnis von $FeCl_3$-Graphit

	Präparat 1	Präparat 2
Einwaage	: 54o,o mg	883,o mg
Fe-Bestimmung:		
Auswaage Fe_2O_3	: 92,4 mg	153,o mg
gefunden Fe	: 64,6 mg = 12,o %	1o7,o mg = 12,1 %

Fortsetzung Analysenergebnis von $FeCl_3$-Graphit

	Präparat 1	Präparat 2
Cl-Bestimmung: (untersucht 1/5 der Lösung)		
Verbr. n/10 $AgNO_3$:	6,92 ml	11,55 ml
gefunden Cl :	122,7 mg = 22,7 %	204,7 mg = 23,2 %
SO_2-Bestimmung: (untersucht 2/5 der Lösung)		
Auswaage $BaSO_4$:	-	12,2 mg
gefunden SO_2 :	-	8,4 mg = $0,9_5$ %
(Rest zu 100 %) C :	65,3 %	$63,7_5$ %
Zusammensetzung :	$C_{25,4}FeCl_{2,9}$	$C_{24,5}FeCl_{3,0_1}(SO_2)_{0,0_7}$

4.2.6 Die Umsetzung in CCl_4 als Lösungsmittel

Zur Darstellung von $FeCl_3$-Graphit aus Tetrachlorkohlenstoff wurde ein Gemisch von 4 g wasserfreiem $FeCl_3$ und 2 g Graphit mit 25 ml CCl_4 unter Einleiten von trockenem Chlor 2 Tage am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Graphit abfiltriert, beigemengtes $FeCl_3$ durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt, chloridfrei gewaschen und dann im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

4.2.6.1 Analyse von $FeCl_3$-Graphit

Zur Fe- und Cl-Bestimmung wurde das Präparat ebenfalls im feuchten Sauerstoffstrom verbrannt.

Analysenergebnis von $FeCl_3$-Graphit

Einwaage	:	659,6 mg
Fe-Bestimmung:		
Auswaage Fe_2O_3	:	116,1 mg
gefunden Fe	:	81,2 mg = 12,3 %
Cl-Bestimmung: (untersucht 2/5 der Lösung)		
Verbr. n/1o $AgNO_3$	:	17,58 ml
gefunden Cl	:	155,8 mg = 23,6 %
(Rest zu 1oo%) C	:	64,1 %

Zusammensetzung : $C_{24,2}FeCl_{3,o_2}$

5 LITERATURVERZEICHNIS

1) Zusammenfassende Arbeiten über Graphitverbindungen:
W. Rüdorff, Advances inorg.Chem.Radiochem. 1, 224 (1959)
G.R. Hennig, Progress inorg.Chem. 1, 125 (1959)
A. Pacault, Les Carbones, Band 2, Masson, Paris (1965)
2) P.R. Wallace, Physic.Rev. 71, 622 (1947)
3) S. Mrozowski, Physic.Rev. 78, 644 (195o); J.chem.Physics 21, 492 (1953)
4) C.A. Coulson u. R. Taylor, Proc.physic.Soc. (London) A65, 815 (1952)
5) W. Rüdorff u. U. Hofmann, Z.anorg.allg.Chem. 238, 1 (1938)
6) W. Rüdorff, E. Stumpp, W. Sprissler u. W.F. Siecke, Angew.Chem. 75, 13o (1963)
7) H. Thiele, Z.anorg.allg.Chem. 2o7, 34o (1932)
8) W. Rüdorff u. H. Schulz, Z.anorg.allg.Chem. 245, 121 (194o)
9) R.C. Croft, Austral.J.Chem. 9, 184 (1956)
1o) W. Rüdorff u. R. Zeller, Z.anorg.allg.Chem. 279, 182 (1955)
11) E. Stumpp, Dissertation, Tübingen 196o
12) E. Stumpp, Habilitation, Tübingen 1967
13) W.F. Siecke, Dissertation, Tübingen 1968
14) E. Stumpp, Privatmitteilung
15) W. Rüdorff u. A. Landel, Z.anorg.allg.Chem. 293, 327 (1958)
16) J. Mélin u. A. Hérold, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 269, 877 (1969)
17) W. Sprissler, Dissertation, Tübingen 196o
18) G. Pausewang, Privatmitteilung
19) M. Dzurus u. G.R. Hennig, J.Amer.chem.Soc. 79, 1o51 (1957)
2o) A. Knappwost u. F.D. Grigutsch, Z.Naturforsch. 24a, 6o1 (1969)
21) W. Rüdorff, Privatmitteilung
22) H. Klotz u. A. Schneider, Naturwissenschaften 49, 448 (1962)
23) A. Knappwost u. W. Metz, Naturwissenschaften 56, 85 (1969)
24) W. Rüdorff, V. Sils u. R. Zeller, Z.anorg.u.allg.Chem. 283, 299 (1956)

25) L. Schumacher, Diplomarbeit, Tübingen 1966
26) J. Maire, Proc.U.N.Intern.Conf.Peaceful Uses At. Energy, 2nd, 392, Geneva (1958); zitiert nach A. Pacault, Les Carbones, Band 2, 56o, Masson, Paris (1965)
27) D. Ginderow u. M.R. Setton, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 257, 687 (1963)
28) J. Krustinsons, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 44, 537 (1938)
29) G. Thiele u. K. Brodersen, Fortsch.chem.Forsch. 1o, 631 (1968)
3o) I. Bellucci u. N. Parravano, Z.anorg.Chem. 45, 148 (19o5)
31) R.W. Maatmann u. C.J. Addink, J.Catalysis 15, 21o (1969)
32) G. Brauer u. G. Düsing, Z.anorg.allg.Chem. 312, 233 (1961)
33) M. Müller, Diplomarbeit, Tübingen 1966
34) G. Jander, H. Spandau u. C.C. Addison, Chemie in nicht-wässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Bd. I/1, Vieweg-Verlag, Braunschweig (1966)
35) R. Juza u. A. Schmeckenbecker, Z.anorg.allg.Chem. 292, 46 (1957)
36) L. Kolditz u. W. v.d.Lieth, Z.anorg.allg.Chem. 31o, 236 (1961)
37) H. Spandau u. E. Brunneck, Z.anorg.allg.Chem. 27o, 2o1 (1952)
38) H. Hecht, G. Jander u. H. Schlapmann, Z.anorg.allg.Chem. 254, 255 (1947)
39) H. Hecht, Z.anorg.allg.Chem. 254, 37 (1947)
4o) D.C. Bradley, B.N. Chakravarti u. A.K. Charterjee, J.inorg.nuclear Chem. 3, 367 (1957)
41) K.W. Bagnall, D. Brown u. J.G.H. Du Preez, J.chem.Soc. (London), 1964, 26o3
42) E. Stumpp, Naturwissenschaften 56, 37o (1969)
43) O. Ruff, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 4454 (19o2)
44) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 35,B, 21o, Verlag Chemie, Berlin (1934)
45) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 6,A, 176, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1968)
46) V. Gutmann, A. Steininger u. E. Wychera, Mh.Chem. 97, 46o (1966)

47) H. Spandau u. E. Brunneck, Z.anorg.allg.Chem. 278, 197 (1955)
48) V. Gutmann, Mh.Chem. 85, 4o4 (1954)
49) M.T. Falqui, Ann.Chim. (Rome) 48, 116o (1958)
5o) K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1958)
51) R. Colton, I.B. Tomkins u. P.W. Wilson, Austral.J.Chem. 17, 496 (1964)

L E B E N S L A U F

Am 21. Oktober 1941 wurde ich, Alexander Boeck, als Sohn des 1957 verstorbenen Oberstleutnants a.D. Werner Boeck und seiner Ehefrau Marie-Luise, geb. Nintzel, in Tübingen geboren.

In Tübingen besuchte ich von 1947 bis 1951 die Volksschule und anschließend bis zur Reifeprüfung im Februar 1960 das mathematisch-naturwissenschaftliche Kepler-Gymnasium.

Im Sommersemester 1960 begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Chemie und legte im Mai 1963 die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1965 die Diplom-Hauptprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Walter Rüdorff fertigte ich am Laboratorium für anorganische und analytische Chemie die Diplomarbeit in der Zeit von Januar 1966 bis September 1966, die Doktorarbeit "Untersuchungen an Metallhalogenid-Graphitverbindungen" in der Zeit von Januar 1967 bis November 1969 an.

Ab Oktober 1967 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

E. Bayer, W. Bues, W. v.Engelhardt, M. Hanack, S. Haussühl, G. Kortüm, H. Krüger, H. Mauser, G. Möllenstedt, R. Mühleisen, Eu. Müller, G. Opitz, W. Rüdorff, W. Schweizer.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 29 56 81